

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

М. М. Ревяко, Н. Р. Прокопчук

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

Допущено

*Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных
заведений по специальностям «Химическая технология органических
веществ, материалов и изделий», «Упаковочное производство»,
«Машины и технология обработки материалов давлением»*

Минск 2009

УДК [678.023.3+678.027](075.8)

ББК 35.710я73

P32

Рецензенты:

кафедра «Высокомолекулярные соединения» БГУ

(доктор химических наук, профессор,

заведующий кафедрой *Л. П. Круль*);

доктор технических наук, профессор кафедры

«Машины и технологии обработки

материалов давлением» БНТУ *Л. А. Исаевич*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Ревяко, М. М.

P32 Теоретические основы переработки полимеров : учеб. пособие для студентов по специальностям «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», «Упаковочное производство», «Машины и технология обработки материалов давлением» / М. М. Ревяко, Н. Р. Прокопчук. – Минск : БГТУ, 2009. – 305 с.

ISBN 978-985-434-876-6.

В учебном пособии рассмотрены природа полимеров и механизм их структурообразования, прочностные свойства, а также теоретические основы поверхностных явлений полимерных материалов, основные технологические методы, применяемые при их переработке; анализируются реологические свойства расплавов полимеров.

УДК [678.023.3+678.027](075.8)

ББК 35.710я73

ISBN 978-985-434-876-6

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2009

© Ревяко М. М., Прокопчук Н. Р., 2009

ПРЕДИСЛОВИЕ

Первые процессы переработки полимеров появились в XIX в. После этого потребовалось почти сто лет, для того чтобы увеличение числа методов переработки, их совершенствование и математическое моделирование привело к созданию такой научно-технической дисциплины, как технология переработки полимеров.

Теоретические основы переработки полимеров – дисциплина, изучающая поведение материала при его переработке на различных стадиях технологического процесса, а также влияние химического строения, состава и молекулярно-массовых характеристик полимера на технологические параметры процесса.

Цель настоящего учебного пособия состоит во всестороннем аналитическом описании процессов переработки полимеров. Существующие методы описания построены на анализе специфических технологических процессов – экструзии, литья под давлением, обработки на валковых машинах и т. д. Мы убеждены, что воздействия, которым полимер подвергается в оборудовании, не имеют принципиального различия. Поэтому каждый технологический процесс можно разложить на ряд последовательных элементарных стадий, которые служат для подготовки полимера к формованию любым известным технологическим методом. Одновременно в учебном пособии мы обращаем внимание на имеющиеся специфические особенности каждого из рассмотренных методов переработки полимеров, которые заключаются в использовании какого-либо специального элементарного воздействия.

Такой подход при рассмотрении технологии переработки полимеров позволит получить ответы на вопросы: как работает данный технологический процесс, почему специальное элементарное воздействие является наилучшим из всех других теоретически возможных.

Современная промышленность переработки пластмасс располагает большим набором методов переработки и парком оборудования (более 3500 типов машин) и является важной составляющей экономики страны.

1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИМЕРОВ [1, 6, 11, 19]

Полимеры обладают удачным сочетанием физических, химических и других характеристик, которые обеспечивают их широкое применение в народном хозяйстве. Способность термопластичных полимеров деформироваться при повышенных температурах, а термореактивных до того, как произошло отверждение, позволяет изготавливать из этих материалов большое количество изделий практически любой конфигурации.

Переработка полимерных материалов – это совокупность технологических приемов, методов и процессов, обеспечивающих получение различных изделий с заданными эксплуатационными характеристиками. В области переработки полимеров можно выделить следующие направления:

1. Приготовление композиций, обладающих свойствами, отличными от свойств основного полимера. Введение в полимер ингредиентов, улучшающих его эксплуатационные (или технологические) свойства, практиковалось на самых первых стадиях промышленного использования полимеров. В настоящее время создание композиций – это целая отрасль промышленности переработки полимеров. Введение пластификаторов, стабилизаторов, антистарителей, наполнителей, красителей и др. стало неотъемлемой частью процесса производства полимерных материалов.

2. Изготовление изделий из термопластичных материалов. При этом протекают следующие основные процессы: а) плавление материала; б) пластическая деформация, в результате которой вязкой массе придается конфигурация будущего изделия; в) охлаждение материала до температуры теплостойкости, при которой может сохраняться приданная ему форма. В большинстве случаев процессу формования сопутствуют процессы механической ориентации, обеспечивающей улучшение прочностных характеристик материала.

3. Изготовление изделий из термореактивных материалов (термореактивные пластмассы, резиновые смеси). Окончательное формирование химической структуры этих материалов происходит на последней стадии процесса переработки, состоящего из следующих этапов: а) нагрев материала до перехода в вязкопластичное состояние; б) пластическая деформация, в процессе которой в нее вводятся необходи-

мые дополнительные ингредиенты (в ряде случаев нагрев до нужной температуры осуществляется за счет тепла, выделяющегося вследствие вязкого трения); полученную в процессе смешения композицию вновь подвергают пластической деформации для придания ей формы готового изделия; в) нагрев отформованного изделия до температуры отверждения (или вулканизации), при которой в материале протекают химические реакции, обеспечивающие образование непрерывной пространственной структуры.

4. Изготовление изделий непосредственно из мономеров. При переработке данным методом реакция полимеризации протекает именно в форме, и процесс образования полимера оказывается совмещенным с процессом формования готового изделия.

Разработчики материалов, технологий, оборудования проявляют неподдельный интерес к научно обоснованным методам расчета технологических режимов, перерабатывающего оборудования и оснастки. Например, полное изучение процесса экструзии требует установить связь между 13 независимыми и 14 зависимыми параметрами. Совершенно очевидно, что задача экспериментального установления оптимума по любому выбранному комплексу параметров потребует длительных экспериментов. Поэтому целесообразно изучать особенности каждого конкретного процесса, рассматривая вначале его теоретическое описание, т. е. его математическую модель. Такой подход позволяет существенно снизить объем физического эксперимента, т. к. его используют на самой последней стадии – проверки и уточнения выданных рекомендаций. Разумеется, для того чтобы исследуемые теоретические модели процессов описывали эти процессы с достаточно хорошим приближением, они непременно должны учитывать основные особенности моделируемых явлений.

Широкое внедрение полимеров в современную жизнь обусловлено не только присущими им свойствами, но и многообразием методов формования – экструзии, литья под давлением, вальцевания (каландрования), раздува, термоформования, компрессионного и литьевого формования и др.

Экструзия. Слово «экструзия» образовано из латинских слов *ex* и *truder*, соответственно означающих «наружу» и «толкать» (или «давить»). Эти слова буквально описывают процесс экструзии, состоящий из выдавливания полимерного расплава через формуемую щель, которая непрерывно придает расплаву нужную форму в виде различных профилей, труб, шлангов, пленок, листов, волокон и др.

Сердцем червячного экструдера является червяк, вращающийся внутри обогреваемого цилиндра. Исходный полимер в виде сыпучего твердого вещества под действием силы тяжести поступает в канал червяка из бункера. Твердые частицы движутся по каналу вперед, при этом они плавятся и перемешиваются. Затем однородный полимерный расплав продавливается через формующую головку экструдера. Вращение червяка осуществляет электродвигатель, как правило, постоянного тока. Корпус экструдера имеет систему электрического или циркуляционного жидкостного обогрева и охлаждения. Определение и регулирование температуры осуществляется посредством термодатчиков, установленных в стенке цилиндра. Однако его отдельные участки иногда приходится охлаждать, чтобы удалить излишнее тепло, выделяющееся вследствие вязкого трения.

Основные регулируемые технологические параметры – это частота вращения червяка и продольное распределение температур, заданное на цилиндре. Основные конструктивные параметры червяка – диаметр и его длина, обычно задаваемые отношением длины червяка к диаметру (L / D) – определяют в значительной степени производительность экструдера, время пребывания в нем полимера и величину поверхности цилиндра, которая может использоваться для подвода тепла к полимеру.

Такие параметры конструкции червяка, как число L / D , профиль, глубина (радиальное расстояние между гребнем витка и его основанием) и угол подъема винтовых каналов, а также различные геометрические модификации влияют на качество пластикации и однородность расплава.

Конструкция червяка является наиболее важным фактором, влияющим на качество экструдированного изделия. Поэтому ей уделяется большое внимание. Шаг винтового канала большинства червяков равен диаметру. Такие червяки называют червяками с диаметральной шаг. Угол подъема винтового канала у них составляет 17,6°. Они имеют глубокую зону питания, назначение которой – захват и равномерная транспортировка легкого сыпучего твердого полимера, и мелкий винтовой канал на конце, обеспечивающий тщательное перемешивание и генерирование давления в расплаве. Этот последний участок уменьшает чувствительность процесса к изменениям технологических параметров и демпфирующую и сглаживающую флуктуации расхода, возникающие ранее. Обе эти зоны соединяются между собой промежуточной – зоной плавления.

В настоящее время выпускаются экструдеры с диаметром червяка от 20 до 500 мм и более, производительность которых достигает 10 т/ч, относительная длина червяка (L / D) обычно составляет (20–25) : 1, причем у экструдеров для переработки резиновых смесей она равна (8–12) : 1.

Кроме одночервячных, существуют двух- и многочервячные экструдеры, которые обычно используют для тех же целей. Наибольшее значение среди них имеют двухчервячные экструдеры с взаимно зацепляющимися червяками. Они до известной степени конкурируют с одночервячными, расширяя при этом область применения экструзии. Так, гранулирование отходов, переработку порошкообразных полимеров, вызывающих затруднение при питании материалов, легче производить на двухчервячных, но не на одночервячных экструдерах.

При получении экструзией гладких пластмассовых труб расплав полимера непрерывно выдавливается из головки в виде трубной заготовки, которая затем тянущим устройством протягивается через калибрующее устройство и в нем предварительно охлаждается. Далее труба окончательно охлаждается водой в ванне, после чего разрезается на мерные отрезки или наматывается в бухту. Технологическая линия для производства труб показана на рис. 1.1.

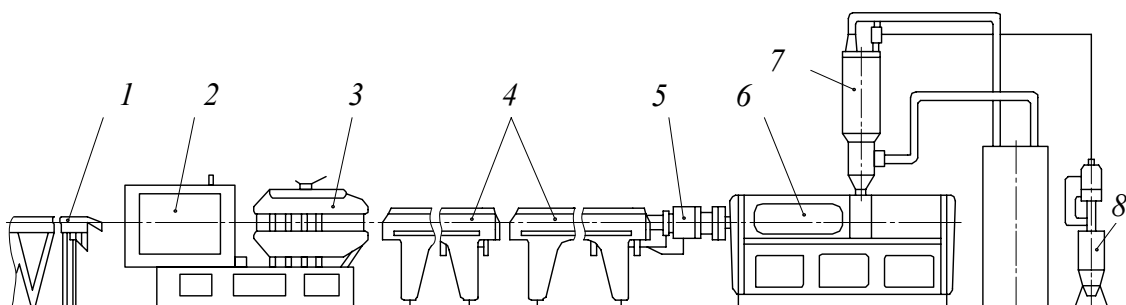


Рис. 1.1. Линия для производства труб из термопластов:

- 1 – приемное устройство; 2 – отрезное устройство; 3 – тянущее устройство;
4 – охлаждающие ванны; 5 – формующая головка; 6 – червячный пресс;
7 – бункер с подогревом и подсушкой гранул; 8 – пневмозагрузчик

Другой областью применения экструзии, имеющей большое промышленное значение, является производство рукавных пленок. По этому методу пленка экструдирована в виде тонкостенного рукава вертикально вверх или вниз, затем охлаждается воздухом, поступающим из охлаждающего кольца, расположенного над матрицей (рис. 1.2). Внутри рукава по воздухопроводу нагнетается воздух, который удерживается

внутри, т. к. рукав сжимается и герметизируется сверху парой тянущих роликов, установленных сразу за складывающимися щеками. Благодаря этому рукав раздувается в большой пузырь.

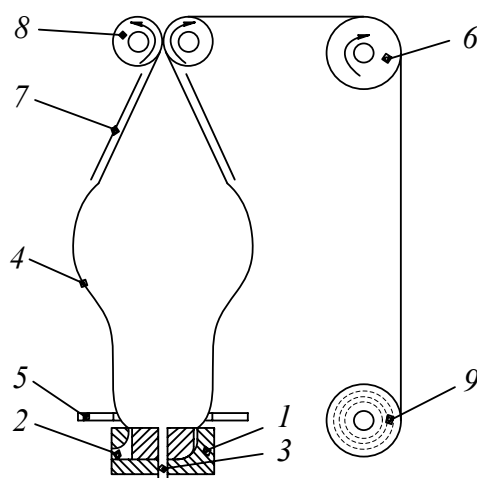


Рис. 1.2. Схема изготовления пленки рукавным методом:

- 1 – формующая головка;
- 2 – вход полимера в головку;
- 3 – подвод воздуха в пузырь;
- 4 – пузырь; 5 – охлаждающее воздушное кольцо;
- 6 – направляющий ролик;
- 7 – складывающиеся щеки;
- 8 – тянущие валки;
- 9 – приемный барабан

Степень раздува вместе со степенью продольной вытяжки позволяет управлять толщиной и величиной одно- и биаксиальной ориентации пленки, изготавливаемой этим методом. Поэтому степень раздува (т. е. отношение диаметра пузыря к диаметру матрицы) имеет очень большое значение. Обычно степень раздува лежит в интервале 1,5–4. Она определяет величину ориентации пленки в поперечном направлении. Величина ориентации в продольном направлении зависит от скорости вытяжки. Ширина щели в матрице составляет, как правило, 0,05 мм, а толщина пленки при этом лежит в диапазоне от 0,0005 до 0,025 мм. Диаметры матрицы могут быть в пределах 10–120 см.

В процессе экструзии листов расплав полимера, выдавливаемый червячным прессом, поступает в плоскощелевую головку, выходит из нее в виде плоской ленты, которая поступает на каландр для

калибровки по толщине, для глянцеования и частичного охлаждения (рис. 1.3). После выхода из каландра лист перемещается тянущими валками по рольгангу, где окончательно охлаждается, и поступает на резательное устройство (кромки, поперечная резка). Разрезанные листы складываются в пачки.

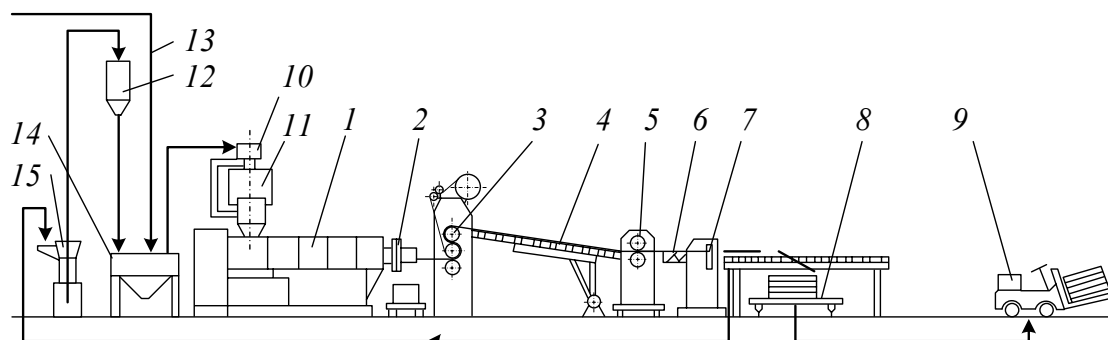


Рис. 1.3. Линия производства листов из термопластов:

- 1 – червячный пресс; 2 – формирующая головка; 3 – каландр;
 4 – охлаждающий рольганг; 5 – тянущие валки; 6 – профильная обрезка кромок;
 7 – поперечная резка листа; 8 – оформление пачки; 9 – транспортировка пачек;
 10 – улавливатель металлических частиц; 11 – установка для подогрева сырья;
 12 – бункер для измельчения отходов; 13 – подача из емкости сырья;
 14 – промежуточная цеховая емкость; 15 – дробилка для отходов

Наложение изоляции на провода и кабель явилось одной из первых областей применения экструзии. Схема экструзионной линии для изоляции провода представлена на рис. 1.4.

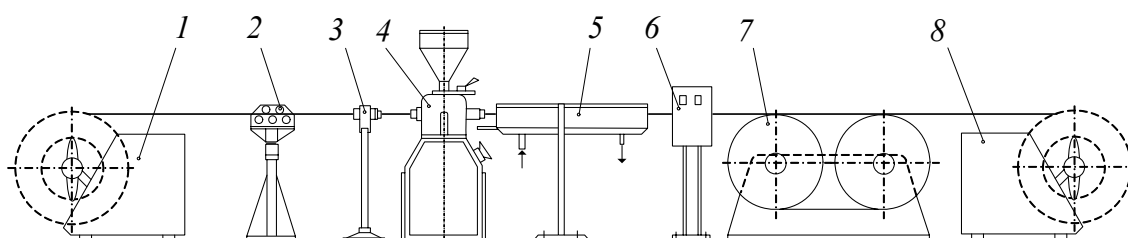


Рис. 1.4. Схема экструзионной линии для изолирования провода:

- 1 – отдающее устройство; 2 – выпрямляющее устройство;
 3 – подогревающее устройство; 4 – червячный пресс; 5 – охлаждающая ванна;
 6 – контроль качества; 7 – тянущее устройство; 8 – приемное устройство

Полимер наносится на токопроводящую жилу, образуя первичный изолирующий слой. Металлический провод подается к фильере с отдающего устройства, проходя по пути в угловую головку через

выправляющее устройство и подогреватель (рис. 1.5). Изолированный провод выходит из фильеры и попадает в водяную охлаждающую ванну. Затем он проходит через электрический контроллер, где проверяется целостность изоляции, и поступает на тянущее устройство, откуда направляется к приемному устройству (намотка на бобину).

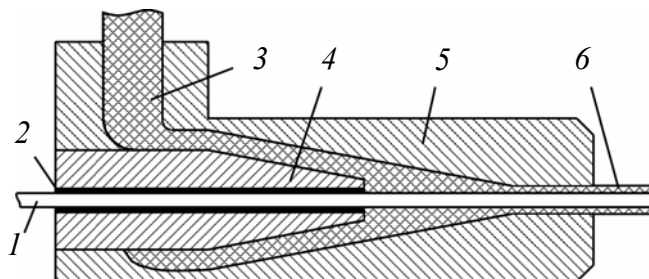


Рис. 1.5. Схема головки для нанесения изоляции на проволоку:

- 1 – металлическая жила; 2 – зазор около 0,05 мм;
3 – расплав полимера; 4 – дорн; 5 – корпус головки;
6 – проволока с нанесенной полимерной изоляцией

Скорость изолирования зависит от типа полимера и диаметра провода. При наложении первичной оболочки из ПЭНП или ПВХ на тонкие провода линейная скорость экструзии на современных линиях составляет 1000–1500 м/мин. Линии для изоляции кабелей имеют аналогичную конструкцию, но работают при значительно меньших скоростях.

Литье под давлением. Изделия, производимые методом литья под давлением, многообразны – от крошечных шестерен до автомобильных бамперов и ванн.

Большинство полимеров, включая термореактивные и композиционные наполненные термопласты, можно перерабатывать методом литья под давлением. Литьевая машина состоит из двух основных частей: механизма пластикации и впрыска и механизма смыкания.

На рис. 1.6 показана схема литьевой машины, в которой червяк (6) выполняет одновременно функции пластицирующего и дозирующего рабочего органа и впрыскивающего поршня. При предварительной пластикации червяк (6), вращаясь от привода (2), перемещает перерабатываемый материал из бункера (1) в переднюю часть нагревательного цилиндра (7). При этом червяк и связанный с ним поршень (4) отходят вправо. Далее механизм прессовой части (гидроцилиндр (11) с поршнем (10) и плиты (8 и 9)) смыкает полуформы (12). После этого весь

механизм пластикации и впрыска специальным устройством подводится к правой полуформе, и осевым перемещением червяка (6) влево с помощью поршня (4) и гидроцилиндра впрыска (3) доза расплава, накопившаяся при предварительной пластикации перед червяком, впрыскивается в литьевую форму. Затем осуществляется выдержка материала под давлением. После этого следуют две одновременно проводимые технологические операции: выдержка изделия в форме на отверждение (без давления) и подготовка порции материала в цилиндре (7) для следующего цикла литья.

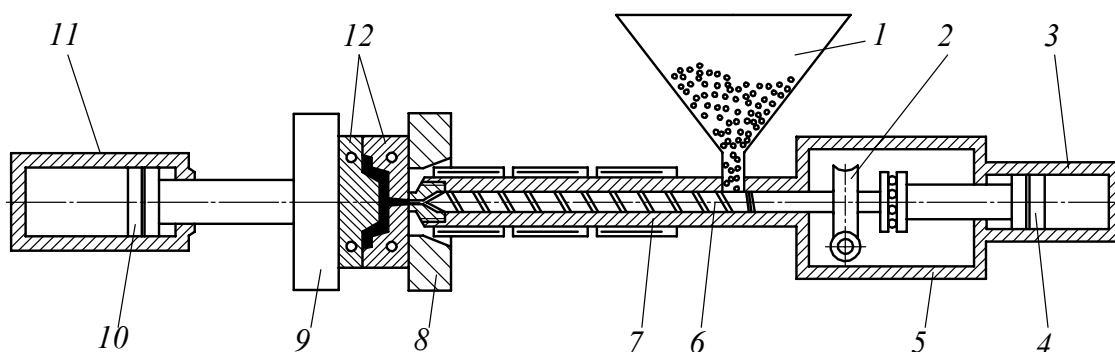


Рис. 1.6. Общая схема литьевой машины с червячной пластикацией расплава: 1 – бункер; 2 – привод; 3 – гидроцилиндр впрыска; 4 – поршень гидроцилиндра впрыска; 5 – корпус; 6 – червяк; 7 – пластикационный цилиндр; 8 – неподвижная плита; 9 – подвижная плита; 10 – поршень гидроцилиндра механизма смыкания формы; 11 – гидроцилиндр механизма смыкания формы; 12 – полуформы

Циклограмма работы литьевой машины представлена на рис. 1.7. Цикл начинается смыканием формы (участок 0–1 циклограммы), далее следуют перемещение механизма инъекции (1'–2) и впрыск подготовленной дозы (2'–3). В течение некоторого времени (3–4') червяк продолжает оказывать давление на расплав. Затем отводится назад механизм впрыска (4–5), и червяк начинает вращение (5'–6'), одновременно смещаясь назад (5'–6). При пластикации относительно невысокое давление в гидроцилиндре (3) (рис. 1.6) препятствует осевому смещению червяка, создавая в накапливаемой дозе расплава давление, которое обеспечивает ее монолитность. Пластикация протекает одновременно с выдержкой в форме на отверждение (4''–7''). По окончании выдержки форму раскрывают (7–8). Время выдержки (4''–7''), как правило, значительно больше времени набора дозы (5''–6').

Литьевые машины современных конструкций способны осуществлять операцию пластикации на любом участке временного интервала

(5''–7'), причем в отдельных конструкциях оказывается возможным начинать пластикацию таким образом, чтобы ее конец (точка 6') совпадал по времени с началом впрыска в форму (точка 2') в следующем цикле. Такая организация машинного цикла позволяет свести к минимуму время пребывания дозы расплава в цилиндре перед впрыском.

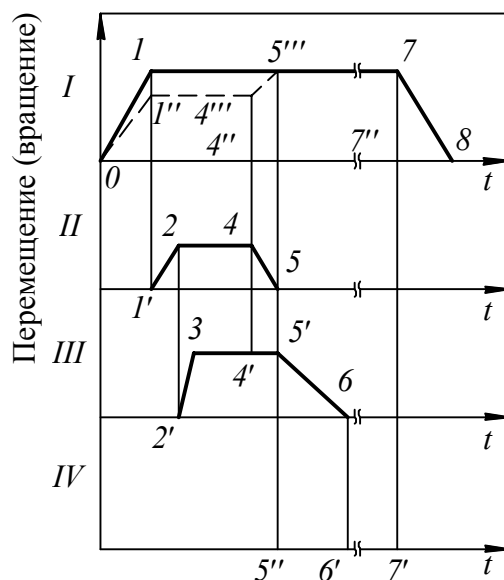


Рис. 1.7. Циклограмма работы литейной машины в режиме литья под давлением:

- I* – смыкание, размыкание формы;
- II* – перемещение узла инъекции (пластикация и впрыск);
- III* – осевое перемещение червяка;
- IV* – вращение червяка

Конструкция некоторых машин предусматривает во время проведения операции впрыска расплава временное (на 0,5–2 с) прекращение осевого перемещения червяка с одновременным частичным раскрытием (на 1,5–3 мм) полуформ. Эти изменения в циклограмме работы машины необходимы, чтобы удалить растворенные в материале летучие и газообразные продукты реакции отверждения (вулканизации) при литье под давлением реактопластов (резиновых смесей). Эта операция называется подпрессовкой. На литейных машинах для переработки термопластов (термопластавтоматах), реактопластов (реактопластавтоматах) и для литья резиновых смесей могут быть реализованы различные режимы формования.

Каландрование. Каландрование – это метод производства пленок или листов, дублирования, заключающийся в продавливании полимерного расплава между вращающимися валками. Один из самых первых методов переработки. Обычно каландр состоит из четырех параллельных валков, которые могут быть расположены самыми различными способами. Наиболее распространено в настоящее время Г-образное расположение (рис. 1.8).

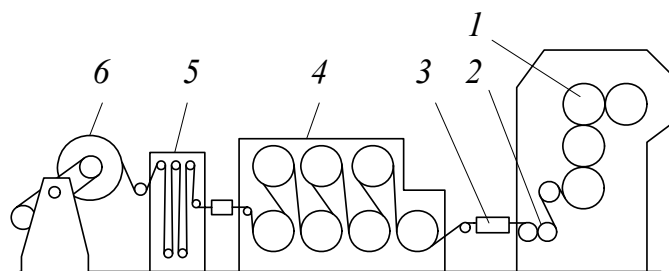


Рис. 1.8. Схема каландрового агрегата для производства полимерной пленки:
1 – Г-образный каландр; 2 – тиснильные валки;
3 – толщиномер; 4 – охлаждающие барабаны;
5 – компенсатор; 6 – намотка

Полимерная масса подается в зазор между первыми двумя валками. Снизу из этого зазора масса выходит в виде листа, который проходит поверх последующих валков и через зазоры между ними. Первый зазор регулирует скорость питания. Второй и третий осуществляют окончательную калибровку толщины изделия. Переход листа с одного вала на другой обеспечивается подбором соотношения температур, окружных скоростей и качества обработки поверхности валков. Лист снимается с последнего вала специальным отрывающим роликом, вращающимся с большой окружной скоростью. Этот же ролик служит для продольной вытяжки листа. За ним может быть установлена пара тиснильных валков, наносящих на поверхность листа рельефный рисунок, затем лист попадает в систему охлаждающих барабанов, где охлаждается и затвердевает.

Агрегат заканчивается намоточным устройством. Питание первой пары валков обычно осуществляют расплавом полимера. Предварительные стадии технологического процесса могут состоять из приготовления композиции в смесителе Бенбери и листовании полученной смеси на вальцах. При этом лента материала поступает с вальцов более или менее непрерывно в зазор между первой парой валков каландра.

Между вальцами и каландром устанавливается детектор металла для предотвращения попадания твердых включений в каландр. В некоторых случаях каландры питают специально приготовленной смесью. Существуют также каландровые линии, где питание каландра осуществляет пластицирующий экструдер, снабженный простой листовальной головкой. Наиболее важной особенностью каландров является их высокая производительность, достигающая для отдельных агрегатов 4 т/ч.

Листы из полипропилена, полистирола и полиэтилена обычно изготавливают методом экструзии. Листы и пленки из жесткого и пластифицированного ПВХ так же, как листы из резины, изготавливают методом каландрования, т. к. при каландровании существенно уменьшается опасность термодеструкции.

Раздув. Важным методом переработки полимеров является раздув, применяемый для изготовления различных полых изделий. На первой стадии процесса из расплава формируется полая заготовка. Обычно это делается методом экструзии. Заготовка помещается между двумя полуформами и в нее нагнетается воздух, в результате она раздувается и приобретает конфигурацию полости формы. Полимер, соприкасающийся с холодными стенками формы, быстро твердеет, и готовое полое изделие выталкивается из формы.

Существует ряд разновидностей методов раздува: экструзионно-раздувное формование, литьевое раздувное формование, формование раздувом с предварительной вытяжкой заготовки.

В настоящее время наиболее широкое распространение получил экструзионно-раздувной способ формования (рис. 1.9), при котором трубчатая заготовка экструдируется из головки экструдера в полость открытой формы (рис. 1.9, *а*). Когда заготовка достигает заданной длины, полуформы смыкаются, обжимая верхний конец заготовки по контуру формирующего горловину ниппеля. Нижний конец заготовки при этом сплющивается и герметично заваривается (рис. 1.9, *б*). Затем внутрь заготовки подается сжатый воздух, который раздувает ее до соприкосновения со стенками охлаждаемой формы. После охлаждения изделия до температуры теплостойкости форма раскрывается, и готовое изделие удаляется (рис. 1.9, *в*).

Данным методом изготавливают полые изделия объемом от 0,03 до $3 \cdot 10^3$ л, имеющие как круглое, так и прямоугольное поперечное сечение (бутылки, бочки, бидоны, канистры и т. п.). Обычно сжатый воздух нагнетают в заготовку через полый дорн, одновременно используемый

для формирования горловины сосуда. В некоторых случаях воздух в заготовку вводят при помощи специальной иглы, которая прокалывает стенку или доньшко заготовки. После окончания раздува игла вытаскивается, и отверстие заготовки заваривается.

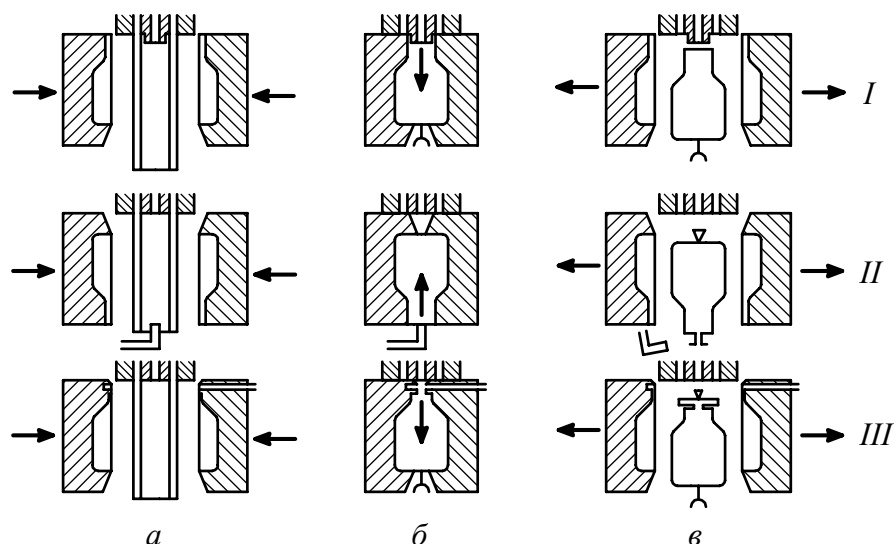


Рис. 1.9. Схема формирования полых изделий методом раздува:
a – экструзия заготовки; *б* – раздув; *в* – выгрузка готового изделия;
I – подача воздуха сверху; *II* – подача воздуха снизу;
III – подача воздуха через дутьевую иглу

Литьевое раздувное формование реализуется на литьевых машинах (рис. 1.10). Полуо заготовку отливают вначале в литьевой форме, а затем дорн с горячей заготовкой переносят в раздувную форму, где ее раздувают сжатым воздухом, окончательно формируя изделие.

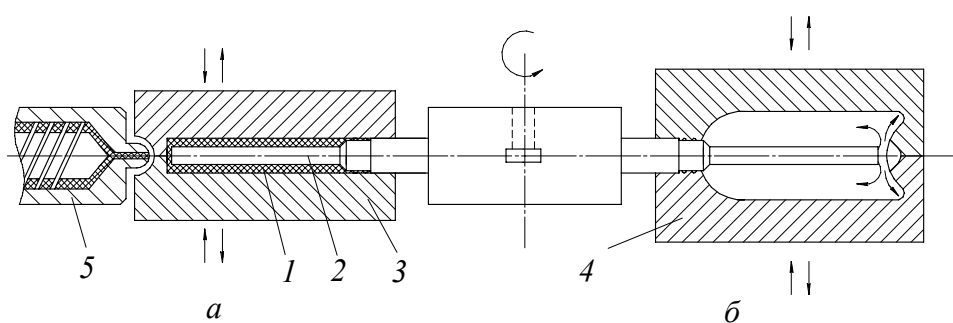


Рис. 1.10. Схема инъекционно-раздувного формования:
a – формование заготовки; *б* – раздув и формование изделия;
1 – дорн; *2* – заготовка; *3* – литьевая форма;
4 – раздувная форма; *5* – литьевая машина

Для повышения производительности используются конструкции машин с двумя и более формами. При этом формы могут располагаться как на каретке с возвратно-поступательным движением, так и на вращающемся револьверном столе (рис. 1.11).

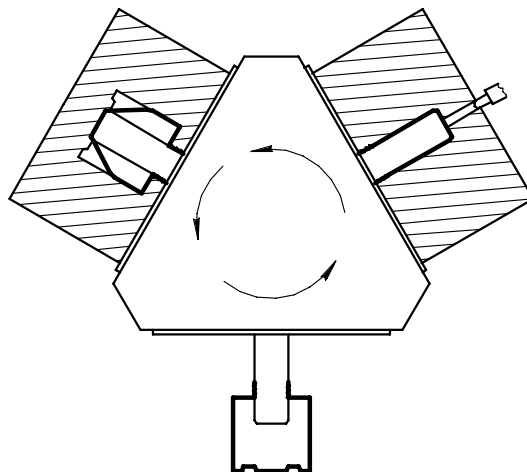


Рис. 1.11. Трехпозиционная роторная машина для инъекционно-раздувного формования

Разновидностью метода инъекционного раздува является раздув с предварительной вытяжкой (рис. 1.12).

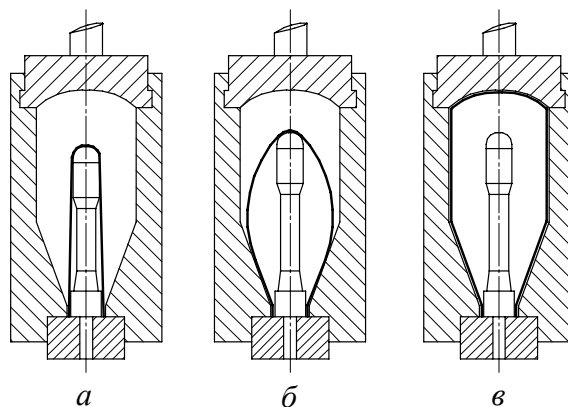


Рис. 1.12. Производство ориентированных бутылок методом раздува с вытяжкой (заготовка подогрета, установлена на сердечник и помещена в форму):
а – заготовка в форме; *б* – сердечник выдвигается, и предварительно раздутая заготовка вытягивается до соприкосновения со стенками формы;
в – раздув заготовки

При этом способе формования отлитая заготовка вначале переносится в форму (рис. 1.12, *а*), а затем сердечник выдвигается и, растягивая заготовку в продольном направлении, подвергает ее предварительной продольной вытяжке (рис. 1.12, *б*), создающей продольную ориентацию. По окончании вытяжки через сердечник подается сжатый воздух, который осуществляет раздув заготовки и окончательное формование изделия (рис. 1.12, *в*). Совместное действие продольного и тангенциального растяжения приводит к возникновению двухосной ориентации, существенно улучшающей механические и оптические свойства и уменьшающей газопроницаемость. Все это позволяет существенно сократить толщину стенок и соответственно снизить массу изделия.

Термоформование. Плоские полимерные пленки и листы можно использовать для изготовления сравнительно глубокой тары посредством способов формования, известных под названием «термоформование». Во всех этих способах плоская заготовка закрепляется в зажимной рамке, которая прижимает ее по всему периметру и нагревается чуть выше температуры плавления или стеклования.

После того, как прогретый лист закреплен над формой, его заставляют принять конфигурацию формы, используя один из следующих методов: *а*) вакуум-формование (вакуум создается в полости формы при откачивании воздуха через имеющиеся в ней отверстия или каналы); *б*) пневмоформование (избыточное давление воздуха или газа, равное 0,05–2 МПа, прижимает лист к форме) применяют для формования изделий из более жестких полимеров.

Пока лист остается прижатым приложенным к нему усилием, материал изделия охлаждается, т. к. тепло из него отводится за счет теплопередачи к холодным стенкам формы. Процесс охлаждения не вызывает затруднений при формировании тонкостенных изделий с продолжительностью цикла 1–2 с. Однако стадия охлаждения может оказаться определяющей при переработке листов толщиной более 1,5 мм из частично-кристаллических полимеров, для которых характерна невысокая скорость кристаллизации.

При переработке листов продолжительность цикла обычно высока, но зато удается формировать крупные изделия большого диаметра. На рис. 1.13 представлены схемы вакуум-формования (*а*) и вакуум-формования с предварительной вытяжкой пуансоном (*б*).

Основным преимуществом термоформования является низкая стоимость оснастки. Головные образцы и малые серии можно изготавливать в деревянных и эпоксидных формах. Производственные

формы можно изготавливать из алюминия, т. к. усилия формования невелики, но требуются высокие скорости теплоотвода. Другое преимущество этого метода заключается в том, что он, как и метод раздува, может быть реализован непосредственно на предприятии, на котором изготавливаются изделия, деталями которых являются термоформованные элементы.

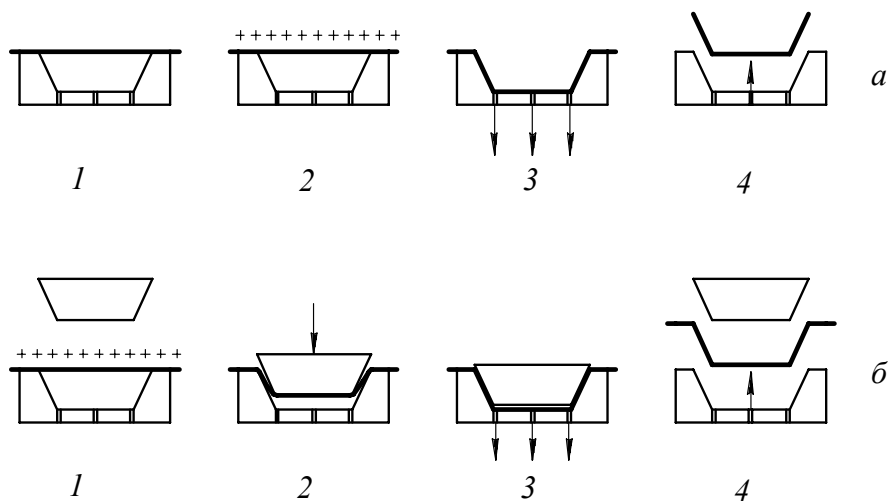


Рис. 1.13. Схемы двух методов термоформования:

- а* – вакуум-формование (1 – лист термопласта закреплен над формой; 2 – нагрев листа; 3 – формование; 4 – выгрузка готового изделия);
б – вакуум-формование с предварительной вытяжкой пуансоном (1 – нагрев заготовки; 2 – предварительная вытяжка; 3 – вакуум-формование; 4 – выгрузка готового изделия)

Основной недостаток термоформования состоит в том, что с его помощью можно получать изделия лишь сравнительно простой формы с малой величиной поднутрений, т. к. в противном случае придется применять сложные пресс-формы с подвижными утопляемыми вкладышами.

Термоформование относят к вторичным методам переработки, поскольку при этом методе изделия формируются из плоской заготовки (пленка, лист), полученной методом экструзии.

Оригинальный процесс, в котором более широко используется возможность термоформования, – это так называемое *топоформование*, или предварительное формование заготовки с последующей вытяжкой (рис. 1.14). Расплав образуется в экструдере с осевым перемещением червяка. Порция расплава впрыскивается в плоский канал, в котором материал сжимается и превращается в тонкостенную заготовку. Затем

заготовка переносится на механизм для термоформования, на котором и производится формование одним из описанных выше способов. Этот процесс имеет много преимуществ: отходы материала минимальны, т. к. прессованная заготовка может иметь любую форму; можно изготавливать заготовки с заданным профилем толщины; и, наконец, что наиболее существенно, плоская заготовка не подвергается охлаждению и последующему разогреву, а остается горячей до тех пор, пока не соприкасается с поверхностью формы.

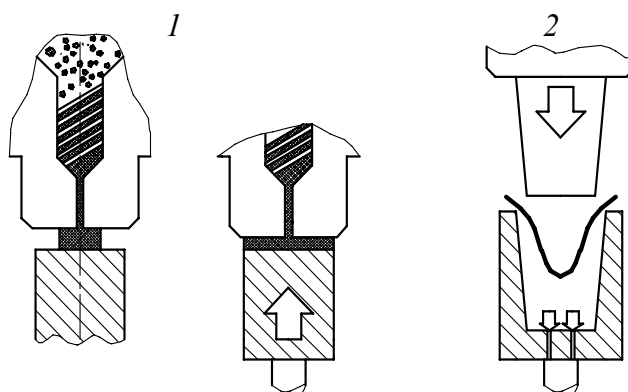


Рис. 1.14. Топоформование:
1 – экструзия заготовки и формование листа;
2 – вакуум-формование с предварительной
вытяжкой пуансоном

Компрессионное и литьевое формование. При компрессионном формовании полость формы заполняется определенным количеством полимера, который не впрыскивается в закрытую форму, а приобретает конфигурацию ее полости под действием усилий, возникающих при смыкании половин формы (рис. 1.15). Сжимающее усилие, создаваемое гидравлическим прессом, прижимает порцию полимера к стенкам формы, он переходит в вязкотекучее состояние и растекается по форме, заполняя ее полость. Этот способ формования широко применяется для переработки термореактивных полимеров, хотя им можно пользоваться и для формования термопластичных полимеров. Тепло передается к полимеру от горячих стенок формы, вызывая протекание химических процессов полимеризации и поперечного сшивания. Загружать формы можно предварительно приготовленными навесками или таблетками из формуемого полимера или заготовками пластифицированного полимера, выдавленными из червячного экструдера.

При трансферном формовании навеска полимера плавится в специальной камере, которая является частью обогреваемой формы. При закрытии формы расплав, выдавливаемый пуансоном из камеры, поступает через литники и впуски в замкнутую полость формы (рис. 1.16).

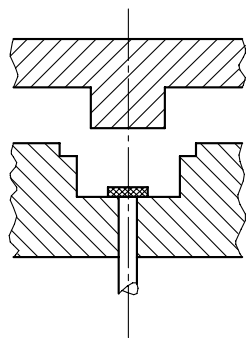


Рис. 1.15. Схема компрессионного формования

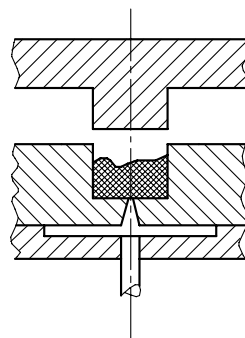
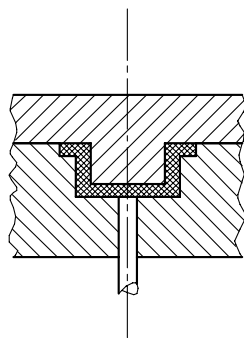
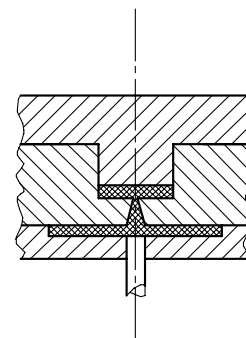


Рис. 1.16. Схема литьевого формования



Длительность цикла во время трансферного формования оказывается меньше, чем при компрессионном, т. к. температуру формы можно поддерживать на более высоком уровне. Предварительно расплавленный полимер заполняет форму быстрее, и поэтому можно формовать более сложные изделия.

Другие технологические процессы, такие как заливка, напыление, макание, ротационное формование, смешение и отделка, менее распространены на практике. Однако основные физико-химические принципы, лежащие в основе этих методов переработки, являются общими с описанными выше. Наконец, смешение и отделка – начальная и конечная стадии технологии изготовления изделия – оказывают определяющее влияние на качественные показатели любого технологического процесса. Смешение может осуществляться в самых различных смесительных аппаратах. Отдельные операции состоят из таких процессов, как механическая обработка, сборка, сварка, окраска, металлизация, печать и т. д. Каждый такой процесс требует создания специальной технологии и оборудования.

1.1. Анализ процессов переработки полимеров

Технология переработки полимеров традиционно рассматривается как сумма наиболее распространенных технологических процессов:

экструзии, литья под давлением, формования раздувом, каландрования, смешения и диспергирования, ротационного формования и т. п. По мере превращения науки о переработке полимеров в хорошо определенную и хорошо изученную инженерную дисциплину необходимо пересмотреть этот ставший классическим подход к анализу процессов переработки, поскольку принятый метод раздельного описания упомянутых технологических процессов приводит к неоправданным сложностям и повторениям при изучении инженерной технологии полимеров. Тщательно разработанный метод анализа должен выявить внутреннюю структуру и физическую общность существующих процессов. Это позволило бы четко сформулировать универсальные элементарные стадии, на которые можно разложить все технологические процессы, и, комбинируя их, создавать новые технологические процессы.

Первый шаг при таком анализе технологии переработки полимеров состоит в четком определении ее цели. В нашем случае целью является формование полимерных изделий. Формованию изделия могут предшествовать манипуляции, посредством которых модифицируются свойства полимера и он подготавливается к стадии формования. Готовые изделия могут подвергаться обработке, улучшающей их внешний вид. Тем не менее, основным содержанием технологии переработки полимеров остается формование изделий.

Выбор метода формования определяется конфигурацией изделия. В тех случаях, когда можно использовать несколько различных методов, учитываются экономические соображения. Все многообразие методов формования, применяемых в промышленности переработки полимеров, можно свести к следующим основным группам: 1) каландрование и нанесение покрытий; 2) экструзионное формование; 3) формование оболочек на пуансонах и матрицах; 4) формование в пресс-формах литьем под давлением и заливкой; 5) вторичное формование.

Первая группа способов формования – это непрерывные установившиеся процессы. Каландрование принадлежит к числу первых способов переработки и широко применяется в резиновой промышленности и промышленности переработки пластмасс. К этой группе относится как классическое каландрование, так и различные непрерывные способы формирования покрытий, такие как нанесение покрытий способом шпрединового (с помощью ракля или валика).

Экструзионное формование, являющееся наиболее важным промышленным методом, включает в себя все возможные способы формования, которые сводятся к продавливанию расплава через фильеру. К этой группе относится формование волокна из расплава, экструзия пленок и листов, труб, шлангов и профилей, нанесение изоляции на провода и кабели. Все методы формования, входящие в эту группу, также являются непрерывными процессами в отличие от методов, относящихся к трем последним группам, которые носят периодический характер.

«Оболочковое формование» охватывает такие методы, как макание, напыление порошком и ротационное формование, которые сводятся, по существу, к формированию сравнительно толстой оболочки на внешней или внутренней поверхности модели.

В следующую группу входят процессы литья, прессования и заливки. Они включают стадию заполнения полости пресс-формы термопластичным или термореактивным полимером. К этой группе относят традиционное литье под давлением, трансферное и компрессионное прессование, обычную заливку в формы мономеров или низкомолекулярных полимеров для последующей их полимеризации.

Наконец, вторичное формование состоит в формовании изделий из предварительно отформованного полимера. К этой группе относится термоформование, раздув. Реологические характеристики полимерных расплавов играют доминирующую роль в процессе формования. Применение многочисленных сведений, накопленных наукой о реологии расплавов полимеров, к анализу процессов формования является сложной, чрезвычайно важной задачей.

На стадии формования или на последующих стадиях переработки в полимере могут происходить существенные структурные изменения (изменение надмолекулярной структуры, развитие молекулярной ориентации), которые могут быть результатом целенаправленного воздействия, предпринимаемого для улучшения физических и механических характеристик полимера. Связь между процессами формования и изменением структуры имеет большое практическое значение. Понимание этой связи помогает выбрать оптимальный технологический процесс. Полимер обычно поставляется на переработку в виде сыпучего материала, состоящего из твердых частиц. Формование полимера может производиться только после того, как он пройдет ряд подготовительных операций. Характер этих операций в значительной мере определяет конструкцию, размеры, сложность и

стоимость перерабатывающего оборудования. Одна или несколько таких операций применяются в процессах, реализуемых в любых существующих машинах для переработки полимеров. Поэтому они будут именоваться элементарными стадиями переработки полимеров. Существует четыре четко определяемые элементарные стадии:

- 1) перемещение сыпучего материала;
- 2) плавление;
- 3) создание давления и перекачивание;
- 4) смешение.

Выделение всех операций, связанных с перемещением сыпучих твердых материалов в отдельную элементарную стадию, оказывается вполне оправдано, если принять во внимание специфические особенности поведения сыпучих систем, образованных твердыми частицами полимера. Для грамотного проектирования заводов по переработке полимеров и конструирования перерабатывающего оборудования необходимо хорошо разбираться в вопросах, связанных с процессами уплотнения и агломерации твердых частиц, распределением напряжений в бункерах машин, движением сыпучих масс как под действием сил тяжести, так и под действием сил, приложенных извне, со сводообразованием.

Перед формованием полимер должен быть расплавлен или нагрет до размягчения. Эта стадия занимает, как правило, больше всего времени, следовательно, именно она определяет производительность всего процесса переработки. Величина достижимых скоростей нагрева существенно ограничивается термическими характеристиками полимеров. При этом определяющую роль играет низкая теплопроводность и склонность к термодеструкции. Первая лимитирует величину теплового потока и скорость нагрева, а вторая жестко ограничивает повышение температуры и время пребывания полимера в нагретом состоянии. Дальнейшие затруднения вызываются высокой вязкостью полимерного расплава. Все эти факторы подчеркивают необходимость поиска оптимальных конструктивных решений, обеспечивающих максимально возможные скорости плавления.

Расплав полимера должен транспортироваться и в нем необходимо создавать избыточное давление для продавливания через формирующую фильеру или нагнетания в полость формы. Эта элементарная стадия полностью зависит от реологических характеристик расплава и оказывает определяющее влияние на конструкцию перерабатывающего оборудования. Создание давления и плавление могут

происходить одновременно: обе эти стадии могут взаимодействовать друг с другом, а также подвергаться смесительному воздействию. Смешение расплава производится, чтобы создать равномерное распределение температур или получить однородную композицию (в тех случаях, когда в машину поступает смесь, а не чистый полимер). Обработка полимера, направленная на улучшение его свойств, и многочисленный набор смесительных операций, включающих диспергирование несовместимых полимеров, измельчение и дробление агломератов и наполнителей, – все это относится к элементарной стадии «смешение».

Теоретический анализ технологии переработки по элементарным стадиям, позволяющий вскрыть основные физические принципы и механизмы, заложенные в основу каждой элементарной стадии, будет не только способствовать более глубокому и всестороннему пониманию существующих методов переработки, стимулируя дальнейшую работу по созданию способов их математического описания, но также подтолкнет творческую инженерную мысль в направлении разработки улучшенных технологических процессов. Можно полагать, что такой анализ не только позволит получить ответ на вопросы, как формуется то или иное изделие и как работает та или иная машина, но и на вопросы, почему это изделие формуется именно этим методом и почему данная конструкция машины является оптимальной для его формования. Последний вопрос и составляет, по существу, основное содержание прикладной полимерной науки.

Элементарные стадии, как и операции формования, базируются на теоретических положениях механики сплошных сред, в особенности гидромеханики, теории теплопередачи, реологии полимерных расплавов, механики твердого тела, и на основных закономерностях статистической теории смешения. Другим краеугольным камнем являются закономерности физики и химии полимеров. Как уже отмечалось выше характеристики изделий можно улучшить, изменяя надмолекулярную структуру полимера. Очевидно, чтобы правильно использовать при конструировании изделий эту дополнительную степень свободы, обусловленную специфическими свойствами полимеров, необходимо ясно представить себе связь между их структурой и свойствами.

Предлагаемый метод расчленения процесса переработки полимеров на элементарные стадии иллюстрируется схемой, приведенной на рис. 1.17.

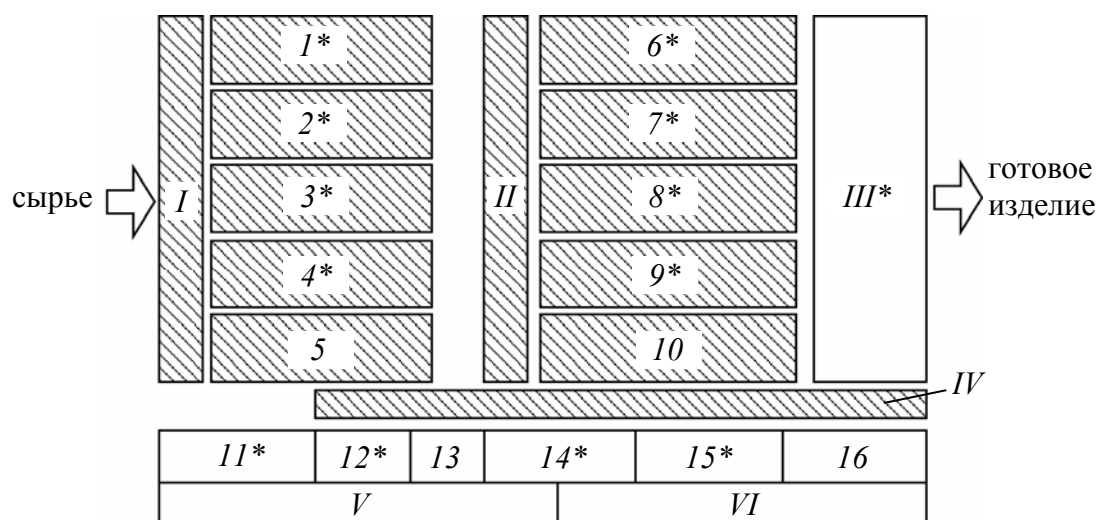


Рис. 1.17. Схема разделения процессов переработки на элементарные стадии (звездочкой отмечены вопросы, рассмотренные в тексте):

I – элементарные стадии (*1* – перемещение сыпучих твердых материалов; *2* – плавление; *3* – перекачивание и создание давления;

4 – смешение; *5* – дегазация и разделение);

II – формование (*6* – экструзионное формование – моноволокна, пленки, листы, профили, трубы и трубки, наложение оболочек на провода и кабели;

7 – формование и разлив – литье под давлением, компрессионное формование, трансферное формование, разлив;

8 – вторичное формование – термоформование, раздув, изготовление пленки рукавным методом, холодное формование;

9 – каландрование и нанесение покрытий – каландрование, шпреди́нгование;

10 – оболочковое формование – макание, обратное макание, напыление порошком, ротационное формование);

III – отделочные операции (механическая сборка, склеивание, сварка, герметизация, окраска, гальваническая металлизация, вакуумная металлизация, типографская печать, формирование надмолекулярных структур);

VI – формирование структуры в процессах переработки;

V – инженерные основы переработки полимеров

(*11* – механика сплошных сред; *12* – теория смешения;

13 – механика твердого тела; *14* – реология расплавов полимеров);

VI – наука о полимерах (*15* – физика полимеров; *16* – химия полимеров)

Исходное сырье подготавливается к формованию, проходя через серию элементарных стадий, которые могут предшествовать формованию или осуществляться одновременно с ним. Во время этих стадий и после них происходят структурные превращения. Наконец, возможно понадобятся отделочные операции (типографское нанесение надписей, отделка и т. д.), выполняемые после окончания процессов формования структуры.

2. ПРИРОДА ПОЛИМЕРОВ И МЕХАНИЗМ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ [1, 2, 4]

Полимерные материалы состоят из гигантских молекул, молекулярная масса которых составляет 10^4 – 10^7 . Некоторые полимеры имеют естественное происхождение, другие – искусственное. Образование макромолекул связано со способностью определенных мономеров соединяться друг с другом с помощью ковалентных химических связей. Этот химический процесс называется *полимеризацией*, а образующиеся цепные молекулы могут иметь линейную, разветвленную или трехмерную (сетчатую) структуру.

Применяемые в промышленности полимеры почти всегда представляют собой композиции, в состав которых входят различные добавки, находящиеся в твердом, жидком или газообразном состоянии. Выбор добавок диктуется требованиями к характеристикам готового изделия или стремлением облегчить процесс переработки. В качестве примера добавок, вводимых в полимеры, можно привести наполнители, усиливающие агенты, вспенивающие агенты, пластификаторы, стабилизаторы, смазки, красители и др.

Один и тот же мономер может быть использован для получения большого числа различных полимеров. Первая группа структурных характеристик, которыми можно управлять, изменяя условия полимеризации, включает в себя молекулярную массу, степень разветвленности и плотность пространственной сетки. Поскольку на процесс полимеризации влияет большое число случайных факторов, совершенно невероятно, чтобы все цепные молекулы полимера имели одинаковую длину, одинаковое число ответвлений и т. д. Скорее можно ожидать существование более или менее широкого распределения этих структурных характеристик. Поэтому оказывается необходимым определять молекулярную массу, разветвленность и густоту сетки через их средние значения. При этом используются две усредненные характеристики молекулярной массы, отличающиеся способом статистической оценки доли молекулярных цепей, имеющих одинаковую длину.

Если принимается во внимание числовая доля фракций данного состава от общего числа молекул образца, то такая характеристика называется *среднечисловой молекулярной массой* \bar{M}_n и ей соответствует *средняя длина молекулярной цепи* \bar{x}_n ; если во внимание принимается

массовая доля, то в результате получают *среднемассовую молекулярную массу* \bar{M}_w и *среднемассовую длину молекулярной цепи* \bar{x}_w . Средние молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение можно определить, исследуя характеристики слабоконцентрированных растворов полимеров различными методами. Зависимость $\bar{M}_w / \bar{M}_n > 1$ справедлива для всех полимеров, причем крайний случай (равенство единице) относится к монодисперсным образцам, все молекулы которых имеют одинаковую молекулярную массу.

Следующей структурной характеристикой является *расположение мономерных звеньев*, которое может носить линейно-регулярный и пространственно-регулярный характер. Пример структуры первого типа, в которой мономерные звенья упорядоченно расположены в полимерной цепи, приведен на рис. 2.1 (а). При этом различают варианты присоединения «голова к хвосту» и «голова к голове».

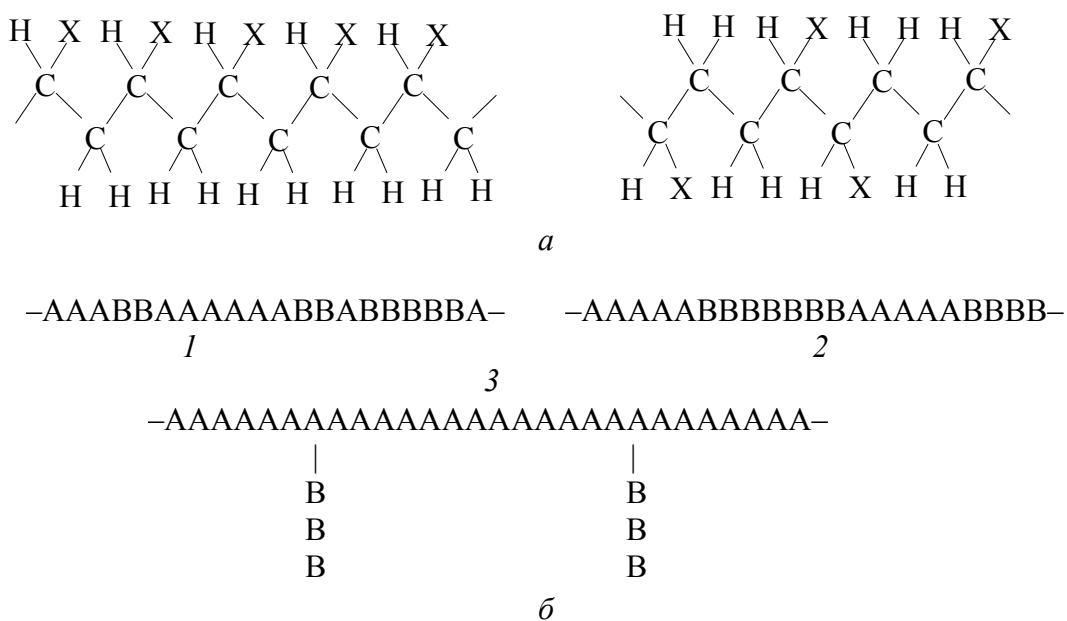


Рис. 2.1. Конфигурации полимерных цепей:
 а – конфигурации молекул гомополимера (слева – «голова к хвосту», справа – «голова к голове»); б – конфигурация молекул сополимера (1 – статистический блок-сополимер; 2 – регулярный блок-сополимер; 3 – привитой сополимер)

Полимерные молекулы, которым присуща пространственная упорядоченность, называют *стереорегулярными*. Эта особенность строения имеет большое значение в случае таких полимеров, как полипропилен. Так, изотактический полипропилен – это жесткий полукристаллический

полимер с температурой плавления 165°C, в то время как атактический полипропилен аморфен, мягок и липок уже при комнатной температуре.

Молекула полимера может быть образована полимеризацией двух или более мономеров. Если молекула вещества состоит из двух чередующихся мономеров А и В, то оно называется *сополимером*. Если одновременно сополимеризуются три мономера, то получающееся вещество называют *терполимером*. Сополимеризацию используют для того, чтобы сообщить образуемому сополимеру свойства, присущие каждому из отдельно взятых гомополимеров. В зависимости от характера взаимного расположения звеньев сополимеров различают статистические сополимеры, регулярные блок-сополимеры и привитые сополимеры (рис. 2.1, б).

Сополимеризация существенно увеличила полезность многих гомополимеров, хорошим примером является так называемый ударопрочный полистирол, представляющий собой полимер стирола с бутадиеном, обладающий высокой ударной вязкостью. Существенно, что свойства сополимеров и терполимеров отличаются от свойств механических смесей, полученных смешением гомополимеров.

Длинные цепные молекулы, содержащие большое число ковалентных связей, оказываются способными принимать различные конформации. **Конформациями** принято называть пространственные формы полимерной цепи, реализуемые поворотом одной части молекулы относительно другой вокруг направления соединяющей их химической связи. Их можно рассматривать на локальном уровне – ближний конформационный порядок (статистический, зигзаг или спиральный) – или как характеристику, описывающую форму всей цепи – макромолекулярная конформация (складчатая, статистический клубок, выпрямленная). Конформации, характеризующие дальний конформационный порядок (такие как выпрямленные цепи или длиннопериодная складчатость), могут быть получены в результате воздействия на расплав деформаций сдвига или растяжения. Следовательно, переработка полимеров, которая включает как деформирование, так и термообработку, влияет на конформацию макромолекул полимеров и таким образом изменяет их свойства. Примеры ближнего и дальнего конформационного порядка приведены на рис. 2.2.

Складчатая конформация типична для кристаллических областей; статистический клубок – для аморфных полимеров, находящихся в жидком, высокоэластическом (каучукоподобном) или твердом (жесткие клубки) состоянии.

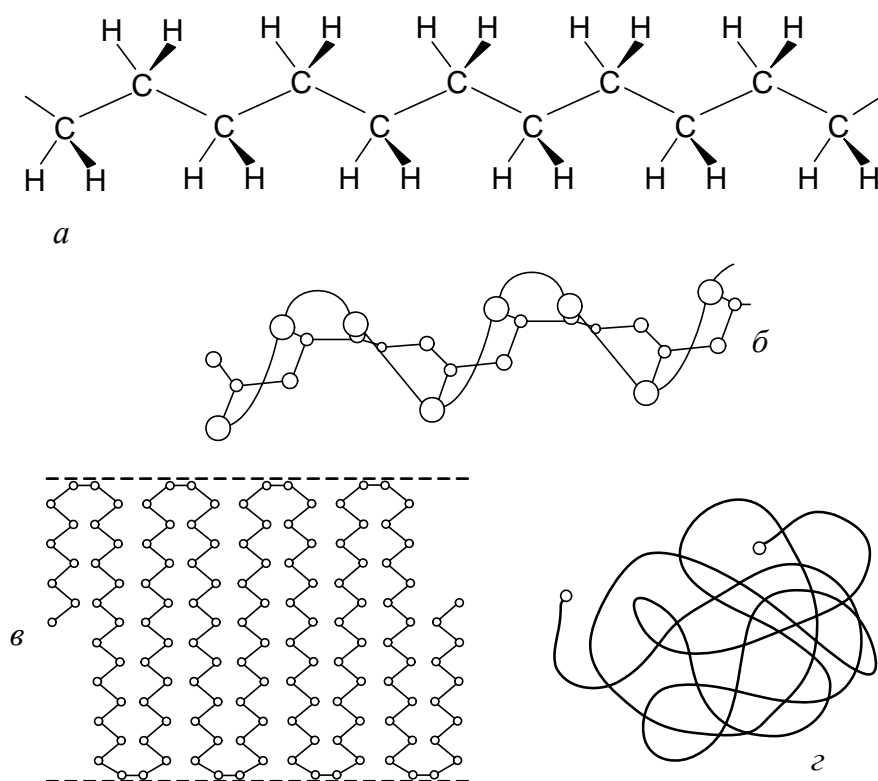


Рис. 2.2. Ближний и дальний конформационный порядок в полимерной молекуле:

- а* – плоский зигзаг молекулы линейного полиэтилена;
б – винтовая конформация изотактического полипропилена;
в – складчатая конформация отдельной полимерной молекулы;
г – статистический клубок

Каждое мономерное звено полимерной молекулы – это участок, на котором возникают межмолекулярные взаимодействия. Поскольку в любой полимерной молекуле число мономерных звеньев велико, уровень межмолекулярных взаимодействий между цепями очень высок.

Существует два класса полимеров: полностью аморфные и частично кристаллические. Аморфные полимеры состоят из неупорядоченно упакованных цепей, характеризующихся температурой стеклования, выше которой они превращаются из хрупких стеклообразных тел в резиноподобные эластичные вещества. При температуре ниже температуры стеклования статистические молекулярные клубки лишены гибкости, а при температуре выше температуры стеклования они становятся гибкими. Частично кристаллические полимеры при температуре ниже температуры плавления состоят из аморфных и кристаллических участков. Аморфные участки реагируют на изменение

температуры так, как было указано выше. Кристаллические участки представляют собой кристаллиты, образованные из складчатых цепей, и чаще всего имеют морфологию сферолитов.

Температурная зависимость удельного объема аморфных и частично кристаллических полимеров представлена на рис. 2.3.

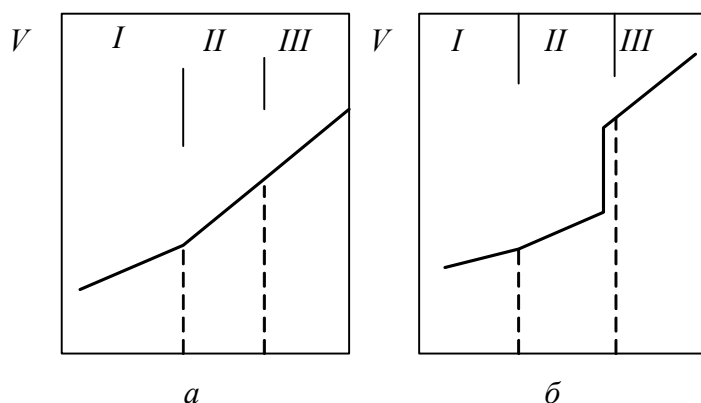


Рис. 2.3. Температурная зависимость удельного объема V полимеров:
 а – аморфные (I – стеклообразное; II – каучукоподобное тело; III – расплав);
 б – частично кристаллические (I – упругое тело; II – эластичное, жесткое; III – расплав)

В табл. 2.1 приведены сведения о температурах стеклования и плавления наиболее распространенных полимеров.

Значения температур плавления и стеклования в совокупности со структурными свойствами полимеров можно использовать для их классификации:

1) **эластомеры** – полимеры, имеющие пространственную структуру, образованную трехмерной молекулярной сеткой, прочными зацеплениями или микрокристаллическими участками. Температура стеклования эластомеров удовлетворяет условию $T_g + 75^\circ\text{C} \leq T_{\text{комн}}$;

2) **стеклообразные полимеры** – аморфные вещества, температура стеклования которых удовлетворяет условию $T_g \geq T_{\text{комн}} + 75^\circ\text{C}$;

3) **частично кристаллические полимеры** – вещества, степень кристаллизации которых составляет 50–90%, а температура стеклования намного ниже температуры плавления и существенно выше комнатной температуры;

4) **волокна** – высококристаллические полимеры, легко подвергающиеся ориентации, температура плавления которых удовлетворяет условию $T_m > T_{\text{комн}} + 150^\circ\text{C}$.

Таблица 2.1

Температуры стеклования (T_g) и плавления (T_m) полимеров, области их применения

Полимер	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	Область применения
Полиэтилен высокого давления (ПЭВД)	–110	134	Экструзия, литье под давлением, формование раздувом бутылок и тары
Полиэтилен низкого давления (ПЭНД)	–110	115	Гибкие упаковочные пленки, эластичные экструзионные и литые изделия
Полистирол (ПС)	90–100	–	Прозрачные экструзионные и литые изделия, вспененные изделия
Поливинилхлорид (ПВХ)	87	–	Жесткие и пластифицированные экструзионные изделия – трубы, листы, профили
Полипропилен (ПП)	–10	165	Жесткие экструзионные и литые изделия
Полиамид 6,6 (ПА)	50	240	Волокна, литые и экструзионные изделия
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	70	260	Волокна, прочные прозрачные пленки
Поликарбонат (ПК)	150	–	Жесткие литые прозрачные изделия
Полиметилметакрилат (ПММА)	90–100	–	Прозрачные литые листы, литые изделия
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	125	327	Экструзионные трубы, блоки, полученные спеканием ленты
Полиакрилонитрил (ПАН)	105	250	Высокомодульные волокна
Полиизобутилен (ПИБ)	–70	–	Адгезивы, покрытие бумаги, сополимеры с изопреновым каучуком
Полибутадиен (ПБ)	–88	–	Бутадиен-стирольный и бутадиен-нитрильный каучуки

Как отмечалось выше поведение полимерных молекул, находящихся во всех аморфных состояниях (стеклообразном, высокоэластическом, в расплаве и растворе) можно описывать, считая, что в равновесном состоянии они имеют конформацию статистического клубка. В стеклообразном состоянии подвижность полимерной цепи отсутствует, во всех остальных – имеется. Таким образом, сегментальное движение молекулярных цепей, обусловленное тепловой энергией,

подобно движению клубка перепутанных извивающихся длинных дождевых цепей. При деформации такой системы суммарная величина статистической неупорядоченности уменьшается, поэтому система стремится возвратиться к состоянию, которому отвечает максимальное значение энтропии. Именно вследствие этого возникает восстанавливающая сила в идеальных резинах (теория каучукоподобной высокоэластичности):

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \right)_{T, P}, \quad (2.1)$$

где T – температура; ε – суммарная деформация; S – конформационная энтропия, равная:

$$S = k \ln \Omega, \quad (2.2)$$

где k – константа Больцмана; Ω – общее число конформационных микроскопических состояний, возможных для систем при заданной величине деформации.

Высокоэластичность идеальных резин имеет энтропийную природу, иначе говоря, их сопротивление деформации является следствием уменьшения конформационной энтропии. Такое поведение в корне отлично от энергетической упругости, присущей стеклам и кристаллам, для которых сопротивление деформации является следствием противодействия поля внутримолекулярных сил.

Резины – это твердые тела, имеющие пространственную трехмерную сетку из соединенных между собой полимерных цепей, которая препятствует их течению и обеспечивает при каждом уровне деформации существование определенной восстанавливающей силы. В растворах и расплавах полимеров, так же как и в аморфных участках частично кристаллических полимеров, температура которых выше температуры стеклования, восстанавливающая сила будет со временем уменьшаться. Иначе говоря, в них при внезапном приложении деформации возникают силы (или напряжения), которые релаксируют во времени. Абсолютная величина ΔS с течением времени уменьшается, т. к. гибкие, жестко не закрепленные цепные молекулы под влиянием теплового движения вновь возвращаются к статистическим конформациям, преодолевая силы межмолекулярного взаимодействия, препятствующие сворачиванию в клубок (рис. 2.4).

По окончании процесса релаксации такой материал будет сохранять приданную деформацией форму, поскольку восстанавливающие

силы в нем полностью отрелаксировали. Следовательно, по мере стремления времени к бесконечности такой материал будет вести себя подобно жидкости, стремящейся принять форму сосуда. С другой стороны, чем быстрее устранены причины, вызвавшие деформацию, тем больше будут внутренние восстанавливающие силы и тем меньше восстановленная форма будет отличаться от первоначальной.

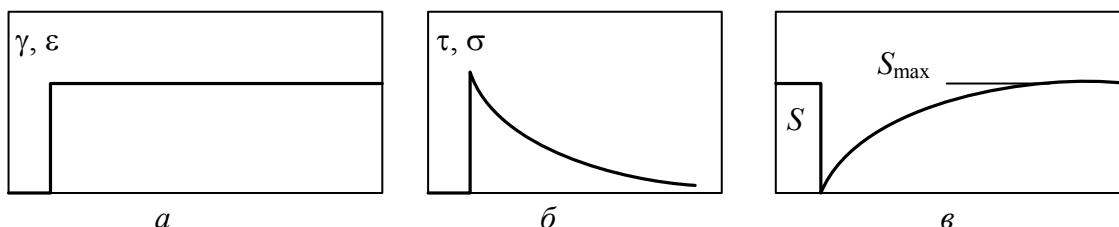


Рис. 2.4. Схематическое представление процесса релаксации напряжений в гибкой аморфной полимерной системе:
 a – приложенная деформация; b – релаксация результирующих напряжений (восстановление); c – временная зависимость конформационной энтропии

Скорость релаксации напряжений можно охарактеризовать с помощью константы λ , называемой временем релаксации, при этом принимаем, что спад напряжений описывается обычной экспонентой (рис. 2.4, b).

2.1. Формирование структуры. Морфология кристалла

Полимеры благодаря своей макромолекулярной природе способны изменять конформации в широком спектре. Переход от одной конформации к другой происходит за очень короткое время при температурах переработки, но становится очень длительным при температурах эксплуатации. Это обстоятельство может быть использовано инженерами-переработчиками, которые могут проводить отдельные стадии процесса переработки таким образом, чтобы при высоких температурах добиться расположения молекулярных цепей в нужном порядке, а затем быстрым охлаждением расплава до температур эксплуатации зафиксировать полученные структуры в изделиях. Можно заключить, что формирование структур является результатом целенаправленных технологических воздействий.

На практике очень трудно избежать формирования структур при любых процессах переработки, за исключением таких сравнительно медленных процессов, как формование разливом и компрессионное

прессование. Часто формирование структур в процессах переработки носит случайный характер, плохо поддающийся объяснению, и кажется неизбежным явлением (особенно в тех случаях, когда оно проявляется в виде потерь размеров). С другой стороны, в переработке полимеров существуют классические примеры целенаправленного формирования структур: во время производства ориентированного волокна (экструзия с последующей вытяжкой) и получения пленок с одно- и двухосной ориентацией методом экструзии или методом полива на барабан (сформированные структуры придают пленке необходимые механические и оптические свойства).

Возможность целенаправленного формирования структур при переработке полимеров обусловлена анизотропией макромолекул, связанных прочными химическими связями, действующими вдоль главной цепи макромолекулы, и слабыми, но многочисленными межмолекулярными связями, действующими в поперечном направлении.

В случае формирования структур в равновесных и строго контролируемых условиях можно получать изделия с совершенно уникальными свойствами. Однако промышленные технологические процессы по изготовлению изделий должны проводиться при скоростях, исключающих возможность формирования равновесных структур. Лишь в тех случаях, когда эти неравновесные структуры оказываются принципиально отличными от равновесных, можно ожидать появления заметных эффектов, заслуживающих исследования. Изменение свойств, достигаемое за счет формирования структур, отображает табл. 2.2.

Модуль упругости при растяжении обычного ПЭВП на один или два порядка ниже, чем у стали, алюминия, стекла и углеродного волокна. Однако модуль упругости волокна и ПЭВП может в 10 раз превышать модуль упругости обычного ПЭВП и быть соизмеримым с модулем упругости алюминия и стекловолокна. Более того, рассчитанный теоретически модуль упругости полностью выпрямленной молекулярной цепи ПЭВП оказывается сравнимым с модулем упругости стали и углеродного волокна. Удельный модуль упругости при растяжении такой идеальной структуры является максимальным из известных. Таким образом, можно себе представить композиционный материал, состоящий из полиэтиленовой матрицы, армированной полностью вытянутыми молекулами ПЭВП. Техническая целесообразность получения изделий с такой структурой совершенно очевидна.

Направленное структурообразование не только позволяет увеличить модуль упругости при растяжении, с его помощью удастся су-

щественно увеличить прозрачность и температуропроводность полимеров. Так, подвергая образцы ПЭВП экструзионной вытяжке и кристаллизации при температуре плавления, удастся повысить их прозрачность, если одновременно подвергать полимер деформации простого сдвига.

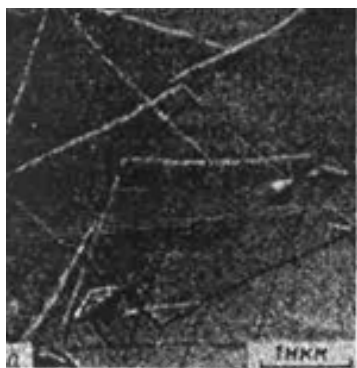
Таблица 2.2

**Примерные значения модуля упругости, плотности
и удельного модуля упругости при растяжении полимеров
и других конструкционных материалов**

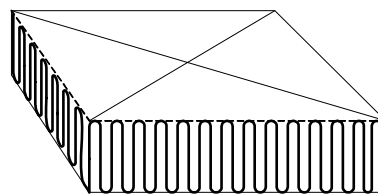
Материал	Модуль упругости $E \cdot 10^{-3}$, МПа	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м	Удельный модуль упругости E / ρ
Обычный ПЭНП	1–71	1	1–7
Ориентированное волокно из ПЭНП, полученное экструзи- онным способом	~70	1	~70
Специальное холоднотянутое волокно из ПЭНП	68	1	68
Волокно «кевлар»	132	1,45	92
Предельное теоретическое зна- чение для полимеров с полно- стью вытянутыми цепями: ПЭВП и ПВА	240–250	1	240–250
Остальные полимеры	<140	~1	140
Сплавы алюминия	<70	–	–
Стекловолокно	63	2,54	35
Стали	~200	–	–
Углеродное волокно	420	2,0	210

Все используемые в технике кристаллизующиеся материалы являются поликристаллитами. Все они состоят из множества кристаллических областей, каждая из которых граничит с другими кристаллическими или аморфными областями. Поэтому морфология кристаллизующихся материалов носит очень сложный характер. По этой причине их основные характеристики изучают на монокристаллах. Полимеры не являются исключением. Полимерные монокристаллы выращивают из слабоконцентрированных растворов. При температуре кристаллизации способный к кристаллизации полимер высаживается из раствора в виде крошечных пластинок (ламелей), имеющих все характерные черты кристалла, например регулярные грани (видны при

электронной микроскопии), и дающих дифракционные картины, присущие монокристаллам. Необходимость применения электронного или оптического микроскопа с большим увеличением обусловлена очень малыми размерами полимерных кристаллов: максимальные размеры монокристалла ПЭВП составляют несколько мкм, в то время как его толщина очень невелика – порядка 100 \AA . Монокристаллы других полимеров имеют форму полых пирамид, которые часто закручиваются по спирали, что свидетельствует о существовании винтовых дислокаций. Важная особенность монокристаллов в том, что они обладают практически перпендикулярной ориентацией молекулярных цепей относительно кристаллографических плоскостей кристалла. Объяснить эту особенность можно путем складывания молекулярных цепей, длина которых обычно составляет около 10^4 \AA , в то время как толщина ламели равна примерно 100 \AA . Складывание цепей схематически представлено на рис. 2.5. Эта особенность присуща всем кристаллизующимся полимерам. При некоторой постоянной температуре кристаллизации длины складок одинаковы, причем при повышении температуры кристаллизации их длина увеличивается. Основной причиной является то, что складывание цепей снижает до минимума уровень свободной энергии, при котором начинается процесс кристаллизации.



a



б

Рис. 2.5. Складывание цепей в монокристалле:
a – фотография; *б* – схема

Отдельные кристаллы состоят из элементарных ячеек, простейших упорядоченных элементарных объемов, пространственное повторение которых образует монокристалл. Таким образом, присутствие элементарной ячейки позволяет судить о том, как молекулы

упаковываются в кристалл. Элементарная кристаллографическая ячейка полиэтилена имеет орторомбическую пространственную структуру (рис. 2.6). Это означает, что такая ячейка может быть охарактеризована размерами трех взаимно перпендикулярных осей a , b и c , имеющих различную длину. Ось c совпадает с направлением осей, складывающихся в единичный кристалл молекул полиэтилена. Таким образом, при одноосном растяжении мерой молекулярной ориентации может быть величина угла, образованного кристаллографической осью с направлением растяжения. В поликристаллических структурах приходится определять среднее значение этого угла для всего ансамбля имеющихся кристаллитов (единичных кристаллов).

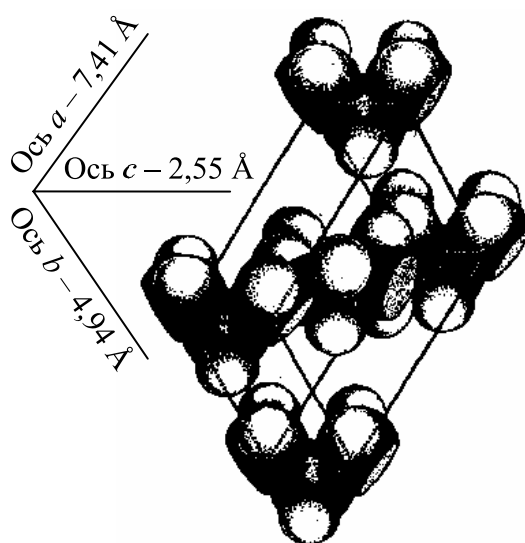


Рис. 2.6. Элементарная ячейка полиэтилена

Складчатая структура содержит довольно большое количество дефектов, сконцентрированных в основном на поверхности складок (рис. 2.7, *а*). Поэтому можно представить монокристалл, состоящий из многослойных складчатых кристаллических областей, разделенных аморфными прослойками. Особенно большое значение имеют свободные концы цепей и проходные молекулы, входящие одновременно в несколько монокристаллов (рис. 2.7, *б*). Так как монокристаллы имеют многослойную структуру, то свободные концы цепей могут играть роль связующих элементов между слоями. Более того, аморфные прослойки придают многослойному кристаллу определенную податливость и облегчают происходящую при нагревании перестройку кристаллической структуры.

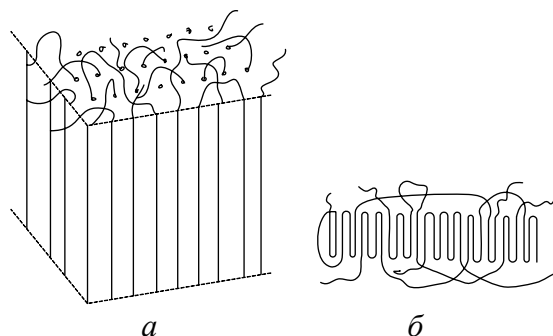


Рис. 2.7. Дефекты в монокристалле:
а – модель неупорядоченной боковой поверхности складок;
б – схема возникновения зацеплений и дефектов на поверхности складок

Монокристаллы, образующиеся во время кристаллизации из мало-концентрированных растворов при одновременном действии поля напряжений, могут сильно отличаться от простых складчатых ламелей. Кристаллы, полученные в условиях, вызванных течением кристаллизации, обладают специфической морфологией, напоминающей диски, или пластины, нанизанные на общий центральный стержень (рис. 2.8)

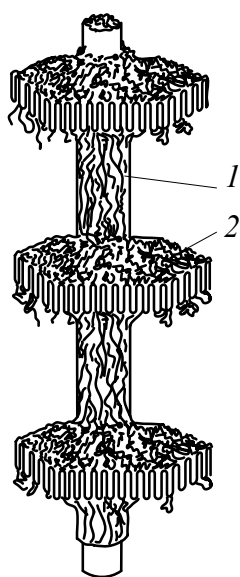


Рис. 2.8. Схема структуры «шиш-кебаб»:
1 – стержень; *2* – диск кристаллического ламеля

Такие надмолекулярные структуры получили название структур типа «шиш-кебаб». Иногда поверхность кристаллов «шиш-кебаб» бывает покрыта своеобразной «вуалью», образованной, по-видимому, длинными проходными молекулами, участвующими одновременно в ламелях соседних кристаллических дисков. Такие разновидности морфологии являются следствием существования на поверхности складок, дефектов структуры. Характер строения структур типа «шиш-кебаб» предполагает, что стержень образован полностью распрявленными цепями, в то время как плоские диски состоят из складчатых цепей, отдельно растущих от центрального стержня.

Повышение температуры изотермической кристаллизации при формировании монокристаллов приводит к увеличению

толщины ламелей (рис. 2.9) и формированию более совершенных кристаллов в ламелярных лентах.

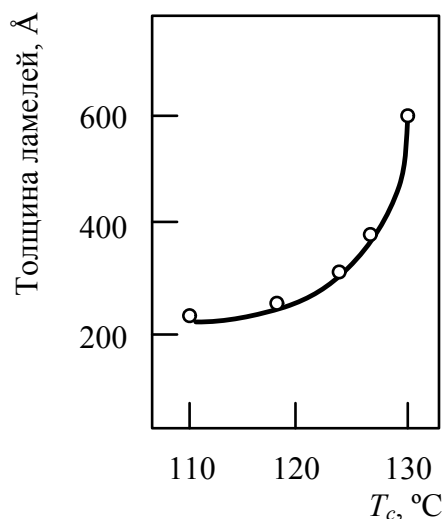


Рис. 2.9. Зависимость толщины ламелей в кристаллитах, полученных кристаллизацией из расплава, от температуры кристаллизации

Скорость кристаллизации чистого полимера определяется произведением скоростей двух процессов: зародышеобразования и роста кристаллов. Скорости зародышеобразования высоки при низких температурах, когда полимерные цепи находятся на низком энергетическом уровне. С другой стороны, высокие температуры кристаллизации благоприятствуют высоким скоростям роста кристаллов. Это связано с тем, что цепи, участвующие в кристаллизации, должны извлекаться из расплава и перемещаться к поверхностям кристаллообразования. Повышение температуры приводит к снижению вязкости, увеличивает подвижность цепей и скорость роста кристаллов.

Следует ожидать, что температурная зависимость скорости кристаллизации должна носить экстремальный характер. С увеличением молекулярной массы (из-за уменьшения подвижности расплава) скорость кристаллизации снижается.

Процесс кристаллизации можно описать уравнением Аврами:

$$\frac{V_\infty - V_t}{V_\infty - V_0} = \exp(-Gt^m), \quad (2.3)$$

где V – объем образца; индексы 0, t и ∞ соответственно обозначают начальный, текущий и конечный моменты времени. Показатель степени m в уравнении Аврами может принимать значения от 1 до 4 в зависимости от типа зародышеобразования и геометрии формирующихся кристаллов (стержни, диски, сферы), а также от механизма управления. Константа скорости кристаллизации G зависит от молекулярной массы и температуры.

Морфология сферолитов сильно зависит от температуры кристаллизации. При низкой температуре образуются мелкозернистые структуры, для которых характерно наличие большого числа мелких сферолитов, возникающих вследствие высоких скоростей зародышеобразования (большое число центров кристаллизации). Такие структуры обладают высокой пластичностью из-за большого числа проходных цепей и существования межсферолитных аморфных прослоек вокруг мелких сферолитов. По этой же причине для них характерен несколько меньший модуль упругости, хотя в оптическом отношении они более однородны.

При высоких температурах кристаллизации сферолиты могут вырастать до значительных размеров, т. к. число зародышей невелико, а скорость роста значительна. Такие надмолекулярные структуры, состоящие из более совершенных кристаллов, обладают более высоким модулем упругости, отличаются повышенной хрупкостью и значительной оптической анизотропией. Трещины разрушения возникают в таких структурах в межсферолитных областях.

В условиях, типичных для переработки полимеров, охлаждение и затвердевание изделий всегда начинаются с их поверхности и постепенно распространяются к центру. Из приведенного выше следует, что если изделие формируется из кристаллизующихся полимеров, то его структура у поверхности будет мелкозернистой, а в центральных областях – более крупнокристаллической, т. к. эти области из-за малой теплопроводности полимеров остывают гораздо медленнее. Экспериментальные данные подтверждают этот вывод.

Кристаллизация расплавов при высоких гидростатических давлениях обычно протекает при переработке пластмасс методом литья под давлением. Оказывается, что давление существенно влияет на все аспекты кристаллизации и механические характеристики формирующихся структур. Зависимость равновесной температуры плавления от гидростатического давления $(T_m)_P$ описывается следующим выражением:

$$(T_m)_P = (T_m)_{P_{\text{атм}}} \frac{(V_{\text{ам}} - V_{\text{кр}})(P - 1)}{\Delta H_f}, \quad (2.4)$$

где $(T_m)_{P_{\text{атм}}}$ – равновесная температура плавления при атмосферном давлении; $V_{\text{ам}}$ и $V_{\text{кр}}$ – удельный объем аморфной и кристаллической фаз соответственно; P – гидростатическое давление; ΔH_f – теплота плавления полимера при атмосферном давлении.

Выражение показывает, что с увеличением гидростатического давления температура плавления существенно повышается. Это означает, что если охладить находящийся под давлением расплав до температуры кристаллизации, то в действительности он окажется сильно переохлажденным. Влияние этого переохлаждения на надмолекулярную структуру (морфологию сферолитов) и скорость кристаллизации подробно рассмотрено ранее. Очевидно, что фактическая температура кристаллизации с учетом влияния давления окажется сдвинутой вправо по отношению к температуре максимальной скорости кристаллизации.

Рассмотрим теперь процессы, происходящие с расплавом в литевой форме. Вначале он горячий и находится под высоким давлением, но как только его внешние слои охладятся и впуск затвердеет или закроется клапан в сопле, гидростатическое давление в форме начнет уменьшаться. Одновременное снижение температуры и давления приведет к образованию в изделии разнообразных надмолекулярных структур, возникающих при разных степенях переохлаждения, вызванных давлением. Следовательно, у поверхности (высокая степень переохлаждения) будут формироваться структуры с высокой температурой плавления и увеличенной толщиной ламелей, в то время как в сердцевине изделия – структуры, типичные для кристаллизации при атмосферном давлении.

2.2. Надмолекулярная структура полимеров

В процессе кристаллизации полимеров из слабоконцентрированных растворов каждая макромолекула участвует в образовании отдельного монокристалла и полностью свободна от взаимодействия и зацеплений с другими макромолекулами. В концентрированных растворах и расплавах полимеров, содержащих в одном объеме множества молекулярных клубков, это положение утрачивает силу.

Основным морфологическим элементом, из которого формируются надмолекулярные структуры, по-прежнему остается ламель,

образованная складчатой цепью. Однако наличие зацеплений, затрудняющих пристраивание соседних цепей, приводит к образованию более дефектных и сложных с морфологической точки зрения структур.

Другой характерной особенностью структурирования при кристаллизации из концентрированных растворов и расплавов полидисперсных полимеров является образование дендритов. *Дендритами* называются трехмерные древовидные структуры, растущие, несмотря на ветвление, в радиальном направлении. Ветвление возникает из-за нестабильной скорости роста, присущей процессу кристаллизации полидисперсных полимеров. Эта нестабильность является следствием градиентов концентрации, появляющихся из-за преимущественной кристаллизации наиболее длинных цепей, для которых значение температуры текучести выше и которые при температуре кристаллизации как бы подвергаются большему переохлаждению. Появление дендритов приводит к возникновению сферической симметрии. Таким образом, надмолекулярные структуры, образованные кристаллизующимися из расплава полимерами, должны иметь сферические поликристаллические области, образованные дефектными, но явно выраженными ламелями, состоящими из складчатых цепей.

Согласно *классификации*, предложенной В. А. Каргиным, различают следующие надмолекулярные структуры:

а) *глобулярные структуры* (рис. 2.10, а). Глобулы состоят из одной или нескольких полимерных молекул, скрученных в образования сферической формы;

б) *полосатые структуры* (рис. 2.10, б), образованные пачками молекул, располагающимися по зигзагообразно сходящимся линиям и не имеющими четко различимых границ раздела. Структуры такого типа характерны для эластомеров;

в) *пачечно-фибрилярные структуры*, образованные пачками, в каждую из которых входит по несколько десятков или сотен выпрямленных макромолекул (рис. 2.10, в). Такие структуры обычно присутствуют в хорошо упорядоченных аморфных полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии, или в кристаллизующихся полимерах на разных стадиях кристаллизации;

г) *сферолиты* – крупные структурные образования, построенные из пачек и фибрилл (рис. 2.10, г). Эти структуры характерны для кристаллизующихся полимеров;

д) *сложные структуры типа лент*, образованные агрегированными между собой сферолитами (рис. 2.10, д);

е) ориентированные фибриллярные структуры типа «иши-кебаб», состоящие из центрального стержня, на который нанизаны изогнутые пластины или диски (рис. 2.10, е).

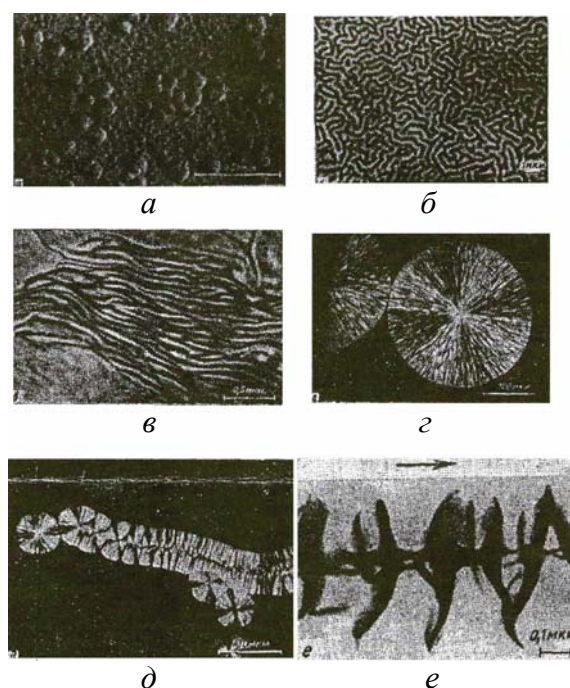


Рис. 2.10. Типичные параметры надмолекулярных структур

Сферолиты довольно просто наблюдать экспериментальным путем из-за их сравнительно больших размеров (50–1000 мкм). При оптической микроскопии в поляризованном свете они выглядят в виде кружков, на которых четко выделяются интерференционные картины в виде мальтийских крестов; появление последних всегда свидетельствует о наличии сферической симметрии в расположении элементов, способных к проявлению эффекта двулучепреломления. Молекулам полимеров по их природе присуща склонность к двулучепреломлению; в большинстве случаев их поляризуемость вдоль молекулярной оси существенно выше, чем в перпендикулярном направлении.

Таким образом, появление мальтийских крестов свидетельствует о том, что молекулярные цепи расположены в кристаллитах в соответствии с требованиями сферической симметрии. Исследование двулучепреломления сферолитов показывает, что во всех случаях полимерные цепи ориентированы тангенциально. Более того, детальные электронно-микроскопические исследования структуры, выполненные самими

различными методами, включая методы сколов или поверхностных реплик, позволили установить, что тангенциальное расположение цепей в сферолитах является следствием их складывания нормально к направлению радиально растущих ламелярных лент. Эти складчатые ленты формируют основу дендритной структуры сферолита. По сравнению с пластинчатой и пирамидальной структурами, типичными для монокристаллов, отличительной особенностью кристаллитов (кроме существования длинных складчатых лент) является большое число проходных молекул, соединяющих между собой отдельные кристаллиты.

Прямым доказательством существования таких связей является присутствие на электронных микрофотографиях ПЭВП четко выраженных фибрилл, соединяющих соседние скопления ламелей (рис. 2.11). Выпрямленная длина цепи использованной фракции ПЭВП – около 7,5 мкм; наблюдающаяся на электронной фотографии длина фибрилл составляет 1–1,5 мкм.



Рис. 2.11. Межмолекулярные связи в системе, состоящей из 50% ПЭВП ($M_w = 726\,000$) и 50% $(C_{32}H_{66})_n$ и закристаллизованной при 95°C (парафин был впоследствии удален)

Длина этих соединительных фибрилл может достигать 15 000 Å при диаметре 30–300 Å. Полагают, что они образуются из цепей, одновременно участвующих в кристаллизации двух соседних ламелей. В этом случае они могут состоять в основном из сильно выпрямленных цепей. Эти фибриллы несут значительную долю ответственности как за прочность сферолита, так и за межсферолитную прочность. Другим фактором, влияющим на механические характеристики кристаллизующихся из расплава полимеров, является происходящее при

незначительном переохлаждении вытеснение из области кристаллизации низкомолекулярных фракций, которые концентрируются на поверхности сферолитов и в межламелярных аморфных областях.

Надмолекулярная организация сферолитов, их форма, размеры и распределение размеров, тип и степень совершенства и связанности могут очень сильно изменяться в зависимости от двух факторов: условий формирования и последующей обработки. Условия формирования включают в себя температурную предысторию, давление, присутствие искусственных зародышеобразователей, наложение механического поля и др.

2.3. Морфология аморфных полимеров

Широко распространено мнение о том, что в морфологическом отношении аморфные полимеры не имеют упорядоченной структуры и состоят из скрученных и перепутанных молекул. При температурах, которые меньше температуры стеклования, молекулы полимера практически неподвижны. Колеблются и вибрируют только атомы, причем амплитуда колебаний с повышением температуры увеличивается.

Вблизи температуры стеклования колебания соседних атомов принимают кооперативный характер, что при достижении температуры стеклования приводит к сегментному движению молекулярных цепей. При данной температуре межсегментная энергия связи (вторичные силы) становится соизмеримой с энергией теплового движения. Частота колебаний сегментов оказывается достаточно высокой для того, чтобы передать эластичность аморфным полимерам (как и кристаллическим, поскольку они содержат аморфные области), однако она слишком мала для того, чтобы можно было реализовать течение с типичными для технологической практики скоростями из-за чрезмерно высоких значений вязкости. Только при температурах на 40–50°C превышающих температуру стеклования вязкость аморфных полимеров снижается до значений, приемлемых для их переработки.

Неупорядоченность, присущая аморфным полимерам, является причиной появления структурных «дырок», неподвижных при температуре, меньшей температуры стеклования, и подвижных при более высокой. Поэтому выше температуры стеклования «дырки» играют роль центров движения, поскольку все свободное пространство необходимо для диффузии сегментов (лежащей в основе течения). Иначе говоря, полимерные сегменты «перепрыгивают в дырки» (оставляя

позади новые) в процессе диффузии и течения. Кинетическая теория жидкостей Эйринга основана именно на этой молекулярной модели. Впервые она была сформулирована применительно к течению мономеров, при этом в ней предполагалось, что размеры «дырок» соизмеримы с размерами молекул, а не сегментов.

Если приложить напряжение к аморфному полимеру, температура которого ниже температуры стеклования, то мгновенно развивающаяся деформация, включающая и необратимую, может достигнуть 5%, что существенно выше, чем значения деформаций, реализуемые в неорганических стеклах. Как тангенциальные, так и нормальные напряжения приводят к образованию микротрещин. Исследования микротрещин, возникающих в условиях одноосного растяжения в полистирольных пленках, показали, что их область заполнена ориентированными фибриллами и пустотами. Такая структура напоминает морфологию жесткого упругого полимера. Практическое значение ее, однако, невелико, т. к. при около 5%-ной деформации большинство микротрещин сливается в магистральную трещину, которая и приводит к хрупкому разрушению. Теоретическим результатом этих исследований является вывод о возможности локального течения при температуре меньшей, чем температура стеклования.

Известны экспериментальные подтверждения существования молекулярного движения при температуре, ниже температуры стеклования, в отсутствие поля напряжений. Экспериментальные и термодинамические данные указывают на возможность существования складчатых цепей в аморфных полимерах, т. е. частичной упорядоченности в них, характеризующейся так называемой доменной структурой как в стеклообразном, так и в расплавленном состоянии.

При деформации полимеров в расплаве молекулярные цепи сосредотачиваются в направлении действия силы, и среднее расстояние между концами молекулы увеличивается. Степень ориентации можно определить по величине угла двулучепреломления в потоке расплава.

В процессе переработки полимеров с явлениями ориентации и структурирования большей частью приходится сталкиваться при формовании изделий не из растворов, а из расплавов, имеющих сложную температурную и механическую предысторию. Ввиду отсутствия адекватных уравнений состояния, позволяющих рассчитать величину ориентации на основании учета предшествующих суммарных внешних воздействий, для ее определения приходится полагаться целиком на экспериментальные данные.

3. ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ [1, 2, 12]

Под прочностью понимают способность тела противостоять разрушению, происходящему в результате действия внешних сил. Например, если разрушение полимерного материала происходит под воздействием электрических сил, то определяют электрическую прочность, а если под воздействием механических сил, то определяют механическую прочность.

На прочность изделий из полимерных материалов влияет технология получения (режим полимеризации или поликонденсации, природа катализатора, соотношение компонентов в смеси: инициатора, ингибитора, регулятора, растворителя), технология переработки (экструзия, прессование, вытяжка, литье) и в наибольшей степени его конструкция.

Конструирование изделий из полимерных материалов требует хорошего знания специфических механических свойств полимеров и связи этих свойств с химическим строением, с типом полимера [1]. При этом следует помнить, что прочность одного и того же полимерного материала может быть различной в зависимости от состояния, в котором находится полимер.

Определенное влияние на прочность полимерных материалов оказывают условия формирования надмолекулярных структур. Из одного и того же химически идентичного полимерного материала можно изготовить изделия, характеризующиеся различным типом надмолекулярных структур. В зависимости от типа надмолекулярной структуры такие изделия будут отличаться друг от друга по прочности.

При рассмотрении закономерностей, определяющих разрушение полимеров, находящихся в различных состояниях, целесообразно учитывать, что агрегатные и фазовые состояния не отражают полностью все многообразные состояния, определяющие законы их механического разрушения. Жидкое фазовое состояние, например, включает одновременно три физических состояния полимера: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Законы механического разрушения в разных физических состояниях существенно отличаются друг от друга. Твердое агрегатное состояние объединяет как кристаллическое состояние, так и стеклообразное. Принципиальные различия механических свойств полимеров в аморфном и кристаллическом состояниях очевидны. Поэтому с точки зрения изучения прочности полимеров удобно выделять следующие физические состояния: жидкое, высокоэластическое

и твердое. Последнее включает в себя как стеклообразное, так и кристаллическое фазовые состояния.

Изменяя степень кристаллизации, можно существенным образом влиять на прочность полимеров. Однако даже при заданной степени кристаллизации в зависимости от режима термической обработки при формировании образцов можно получать материал различной прочности. Следует иметь в виду, что прочность одного и того же материала будет различной в зависимости от температуры эксплуатации и скорости его нагревания.

Иногда различают переходные состояния от стеклообразного к высокоэластическому и от высокоэластического к вязкотекучему. Они соответствуют областям перегибов термомеханической кривой. В этих областях деформация сильно увеличивается при повышении температуры, отражая переход от упругого механизма деформации к высокоэластическому и от высокоэластического – к механизму вязкотекучей деформации.

Состояния, в которых могут находиться полимеры, характеризуются присущими каждому из них особенностями процесса разрушения под воздействием механических сил. Наряду с этим существуют общие для всех состояний закономерности, связывающие характеристики прочности и условия разрушения. Для выяснения как общих, так и специфических законов разрушения полимеров необходимо определить основные характеристики прочности и методы их оценки.

3.1. Основные характеристики прочности

Прочность – свойство тела, характеризующееся способностью противостоять разрушению под воздействием механических сил. Это свойство может быть оценено количественно. Для количественной оценки введено несколько характеристик. Одной из таких характеристик является значение напряжений, при котором в данных условиях происходит разрушение образца. *Разрушающее напряжение* σ_p может определяться при различных видах деформации (растяжении, сжатии, изгибе и т. д.) и, помимо свойств полимера, зависит от температуры и времени действия деформирующей силы, т. е. от скорости деформации. Поэтому при сравнении прочности разных полимеров по значениям разрушающего напряжения необходимо определять эту величину при одних и тех же значениях температуры и скорости деформации. Не случайно условия деформации оговорены в соответствующих ГОСТах.

Зависимость разрушающего напряжения от условий деформации приводит к тому, что эта величина, определенная по стандартной методике, не идентична значению разрушающего напряжения в условиях эксплуатации, когда температура и скорость деформации могут значительно отличаться от принятых при стандартном испытании.

Следующей характеристикой прочности является максимальное значение деформации, развивающееся к моменту разрыва, т. е. *максимальная относительная деформация* ε_p . Значение ε_p также зависит от вида деформации, ее скорости и температуры. По величине ε_p в известной мере можно судить о том, в каком состоянии находился полимер в момент разрыва. При разрыве хрупкого тела значение ε_p не превышает десятых долей процента. Развитие высокоэластической деформации характеризуется значением ε_p , достигающим сотен процентов и в некоторых случаях превышающим тысячи процентов. При одноосном растяжении ε_p определяется как относительное удлинение при разрыве.

При заданных значениях σ_p (или ε_p) время воздействия деформирующей силы, при котором происходит разрушение образца, не может быть произвольным. Поэтому прочность может характеризоваться также долговечностью τ_p – временем с начала действия деформирующей силы до разрушения образца. Определение долговечности производится обычно при постоянном значении деформирующего напряжения. Если условие $\sigma = \text{const}$ не выполняется, то временная характеристика прочности называется *статической усталостью*.

При переработке полимеров и в ряде других случаев особое значение приобретает определение *удельной работы деформации* до разрыва:

$$A_p = \int_0^{\varepsilon_p} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (3.1)$$

Если разрушение образца происходит при ударе, то работу, затраченную на разрушение и отнесенную к единице поверхности разрушения, называют *удельной ударной вязкостью*.

При сравнении различных полимеров по характеристикам их прочности всегда следует иметь в виду одну особенность разрушения полимеров. Она заключается в том, что зависимости характеристик прочности от температуры изображаются кривыми с максимумом и минимумом, лежащими в разных интервалах температур. В зависимости от температурного интервала σ_p может либо возрастать, либо убывать с температурой. Положение экстремумов зависит также от режима

деформаций. Необходимо конкретизировать условия испытания, и тогда можно получить ответ на вопрос, какой из двух сравниваемых полимеров прочнее при заданной температуре и заданном режиме деформации. Сравнение прочности полимеров независимо от режима испытания, т. е. нахождение максимально возможной прочности, вообще необходимо производить через определение максимальных значений характеристик прочности. При этом испытание следует вести в широком диапазоне температур и скоростей деформации, используя соответствующую аппаратуру.

3.2. Теоретические и экспериментальные характеристики прочности

В принципе, казалось бы, возможно произвести оценку максимального значения, например такой характеристики прочности, как σ_r , расчетным путем. Для этого необходимо определить суммарную прочность связей, противодействующих разрыву образца, и определенное таким образом теоретическое значение характеристики прочности сопоставить со значением, найденным опытным путем.

Однако неоднократно предпринимавшиеся попытки рассчитать сопротивление обычных кристаллических тел разрыву, исходя из сил сцепления в кристаллической решетке, привели к большому расхождению с экспериментально полученными значениями прочности.

В 1923 г. Ф. Цвикки рассчитал силы сцепления в кристалле поваренной соли и определил противодействие разрушению. Он получил вместо экспериментального значения прочности $0,531 \text{ кг/мм}^2$ величину, почти в 400 раз большую, – 200 кг/мм^2 . Цвикки считал причиной такого значительного расхождения то, что он не учел роли теплового движения, приближающего элементы структуры к тому энергетическому состоянию, которое характеризует разрушение.

Попытка представить механизм разрыва, с помощью которого можно объяснить различие расчетных и опытных значений энергии разрыва, была предпринята А. Гриффитом. Он предположил, что в кристалле имеются трещины, и вычислил, при каком значении напряжения будет нарушено равновесие и начнется разрастание трещины.

Физическая картина разрыва хрупкого однородного материала, нарисованная Гриффитом, основывалась на предположении о критическом разрывном напряжении, однако роль времени совершенно не учитывалась. Согласно Гриффиту разрыв может наступить лишь то-

гда, когда перенапряжение у вершины хотя бы одной из трещин достигнет теоретического значения, определяемого межатомными силами сцепления, причем до этого момента трещина не растет. После того как такое напряжение достигнуто, трещина начинает расти со скоростью, близкой к скорости распространения упругих волн.

Однако реальный процесс разрушения не характеризуется наличием критического напряжения в понимании Гриффита.

Гипотеза Гриффита о существовании микротрещин была экспериментально подтверждена и значительно развита в совместных работах А. Ф. Иоффе и его сотрудников. Они определяли прочность кристалла поваренной соли, поверхность которого омывалась горячей водой и вследствие растворения выравнивалась и освобождалась от трещин. Предел прочности, измеренный в этих условиях, достигал 80% от теоретического значения. Этот принцип в настоящее время используется для увеличения прочности волокон путем травления их поверхности.

А. Ф. Иоффе использовал еще один способ деформации, чтобы избежать влияния поверхностных трещин. Из поваренной соли были изготовлены шары, которые сначала охлаждали в жидком воздухе, а затем быстро переносили в расплавленное олово. При этом внешние слои шаров нагревались раньше внутренних и, расширяясь, подвергали центральные слои всестороннему растяжению. Расчеты показали, что напряжение в центре шаров достигало 60 кг/мм^2 , однако разрушения не наблюдалось и, следовательно, разрушающее напряжение каменной соли превосходит эту величину.

Этими опытами было однозначно показано наличие пороков и микротрещин в кристаллических телах и выявлена большая роль, которую они играют в механизме разрыва.

На рис. 3.1 изображена диаграмма напряжений в образцах с надрезами. Ординаты кривых выражают напряжения в точках, расположенных на различном расстоянии от поверхности образца в сочетании, проходящем через надрезы. При заостренной форме вершины надреза максимальное значение напряжения в несколько раз превышает его среднее значение, а значение при скругленной форме надреза значительно меньше. Трещина растет в результате действия максимального, а не среднего напряжения.

Рост трещины сопровождается возрастанием среднего значения напряжения. Так была объяснена разница, существующая между экспериментальными и теоретическими значениями прочности монокристаллов.

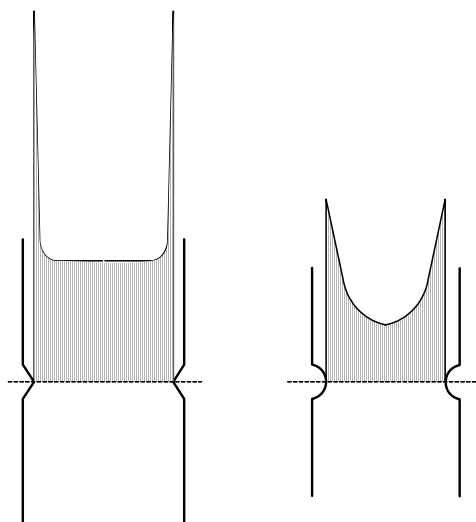


Рис. 3.1. Диаграмма распределения напряжений в образцах с надрезами различной формы

Статистическая теория хрупкой прочности была сформулирована А. П. Александровым и С. Н. Журковым. Сущность этой теории состоит в том, что разрыв происходит не одновременно по всей поверхности разрушения, а постепенно. Начинается он с самого опасного очага разрушения, на котором перенапряжение достигает значения, сравнимого с величиной теоретической прочности. Затем идет разрушение в новых дефектных местах. Таким образом, в отличие от критического характера разрушения по Гриффиту, происходящего со скоростью звука, А. П. Александров и С. Н. Журков впервые рассматривают хрупкое разрушение как процесс и исследуют его развитие во времени.

Как в кристаллических, так и в аморфных телах имеются дефекты внутри изделия и на его поверхности. Прочность изделия определяется главным образом его поверхностными дефектами. Состояние поверхности может существенно изменять условия роста трещин.

Следует подчеркнуть одно из основных положений статистической теории хрупкой прочности. Оно заключается в том, что более опасные дефекты встречаются реже, чем менее опасные, а прочность определяется самым опасным дефектом из тех, которые находятся на поверхности. Поэтому образцы, поперечное сечение которых мало (например тонкие нити), имеют повышенную прочность.

По мере растяжения образца он становится тоньше – напряжение возрастает. Если материал пластичен, то скорость возрастания напряжений замедляется, т. к. частицы материала перегруппировываются,

стремясь занять менее напряженные положения. Однако наступает момент, когда скорость возрастания напряжений становится больше скорости рассасывания перенапряжений. После этого на неоднородностях возникают перенапряжения, ведущие к разрыву. Эта схема применима и к кристаллам: было доказано, что кристаллы также могут течь.

Единой точки зрения на механизм образования трещин до сих пор не существует. Для металлов роль трещин играют участки неплотного контакта между зернами микроструктур. Если же рассматриваются не поликристаллы, а монокристаллы, то слабыми следует считать места выхода пластических сдвигов на поверхность. Трещины могут возникать также на включениях или неоднородностях, характеризующихся иными показателями механических свойств, чем образец в целом. Таким образом, разным телам, по-видимому, присущи различные механизмы образования трещин.

Статистическая теория прочности дала возможность более точно рассчитать значение сопротивления разрыву, что уменьшило разницу между теоретическими и экспериментальными значениями сопротивления разрыву.

Статистическая природа прочности полимеров проявляется достаточно четко не только при хрупком разрушении. Во время определения характеристик прочности пластмасс и эластомеров имеет место разброс экспериментальных данных, что также является одним из проявлений статистической природы этого свойства (рис. 3.2).

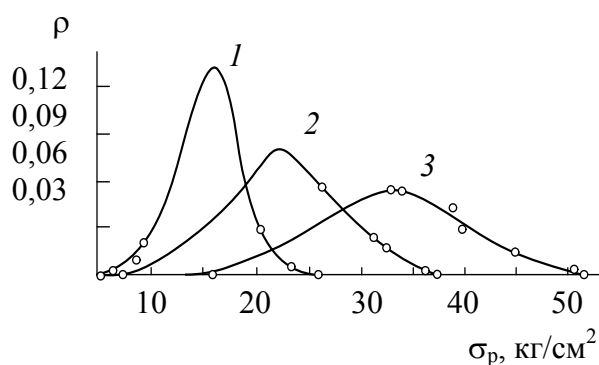


Рис. 3.2. Кривые распределения разрушающего напряжения для резины из бутадиен-стирольного каучука:
1 — толщина образца 2,2 мм;
2 — 1,2 мм; 3 — 0,4 мм

На этих графиках по оси ординат откладывалось значение $\Delta N / N \Delta \sigma_p = \rho(\sigma_p)$, где ΔN – число образцов, для которых значение разрушающего напряжения лежит в интервале от σ_p до $\sigma_p + \Delta \sigma_p$; N – число образцов данной серии; ρ – плотность образцов.

Из рассмотренного выше следует, что среди большого количества образцов вулканизатов попадают образцы с самыми различными значениями σ_p . Однако образцы с очень малым или очень большим значением σ_p встречаются редко, чаще – образцы с определенным, наиболее вероятным значением σ_p .

Характер кривых распределения может быть различным в зависимости от технологии получения полимерного материала. Кривые, изображенные на рис. 3.2, симметричны и с увеличением толщины образца смещаются в сторону малых прочностей. Чем больше толщина образца, тем меньше разница между наибольшим и наименьшим значением σ_p . В то же время максимальное значение ρ с увеличением толщины образца возрастает.

Таким образом, учитывая статистическую природу прочности твердых тел, зная параметры структуры тела, можно попытаться теоретически рассчитать характеристики прочности и сравнить их значения с экспериментальными.

Прочность полимерного материала не может быть рассчитана простым суммированием прочности всех связей, входящих в поперечное сечение образца и противодействующих его разрушению. Причиной разрушения является наличие микродефектов различной степени опасности, которые беспорядочно распределены по объему образца. На краях этих микродефектов возникают перенапряжения. Присутствие в полимерах надмолекулярных структур также может послужить увеличению их неоднородности. Это особенно существенно для кристаллизующихся полимеров, которые разрушаются по поверхностям, ограничивающим кристаллические образования. В тех случаях, когда кристаллические образования взаимно пронизывают друг друга, прочность полимеров при других равных условиях становится значительно больше. Кроме того, большое значение имеет то обстоятельство, что разрушение развивается во времени.

Прежде чем перейти к рассмотрению общих закономерностей разрушения полимеров, целесообразно сравнить значения характеристик максимальной возможной теоретической и технической прочности твердого тела. Это даст возможность спрогнозировать пути уве-

личения прочности и предельные значения характеристик, к которым следует стремиться.

Если в качестве характеристики прочности выбрать, например, величину σ_p , то теоретическую прочность тела можно рассчитать, определив суммарную прочность атомных и молекулярных связей, препятствующих разрыву образца.

Величину энергии химического взаимодействия можно рассчитать с помощью уравнения Морзе:

$$W = De^{-2b(r-r_0)} - 2De^{-b(r-r_0)}, \quad (3.2)$$

где W – потенциальная энергия системы; D – энергия диссоциации связей; b – постоянная, равная обратной величине амплитуды колебаний взаимодействующих частиц, помноженной на корень квадратный из учетверенного значения фактора ангармоничности $x = w / 4D$ (w – частота собственных колебаний); r – расстояние между центрами взаимодействующих частиц; r_0 – расстояние между центрами взаимодействующих частиц в состоянии равновесия.

Значения σ_p определяют, дифференцируя W по r и определяя максимальное значение функции:

$$\sigma_p = \frac{dW}{dr} = -2bDe^{-2b(r-r_0)} + 2bDe^{-b(r-r_0)}; \quad (3.3)$$

$$\sigma_p = \sigma_{\max} = 2bD(e^{-\ln 2} - e^{-2\ln 2}) = \frac{bD}{2}. \quad (3.4)$$

Таким образом, если представить себе, что в полимере рвутся только химические связи и это происходит последовательно, можно рассчитать теоретическое значение σ_p .

Значение D определяется из теплот сгорания, а значение b рассчитывается из спектральных данных. Для полиэтилена такой расчет приводит к следующему результату:

$$\sigma_{C-C} = \frac{bD}{2} \sim 6 \cdot 10^{-4} \text{ дин/связь}. \quad (3.5)$$

Для связи C–C в молекуле полиэтилена найдено

$$\sigma_{C-C} = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ дин/связь}. \quad (3.6)$$

Однако допущения, заложенные в основу такого расчета (последовательный разрыв только химических связей), требуют дополнительного обоснования.

3.3. Общие закономерности, определяющие разрушение полимеров

С тех пор, как исследователей начали интересоваться вопросами, связанными с изучением механических свойств полимеров, было обращено внимание на то, что все характеристики механических свойств ($\varepsilon(t, T)$ при $\sigma = \text{const}$, $\sigma(t, T)$ при $\varepsilon = \text{const}$, $\sigma_p(t, T)$, $E(t, T)$ и т. п.) зависят от времени действия деформирующей силы и от температуры испытания. Хорошо известно также, что значение разрушающего напряжения зависит от скорости деформации или скорости нагружения испытуемого тела. Если проследить изменение значений разрушающего напряжения, определенных, например, при заданной скорости растяжения в широком диапазоне температур, то обычно наблюдают зависимость, изображенную на рис. 3.3.

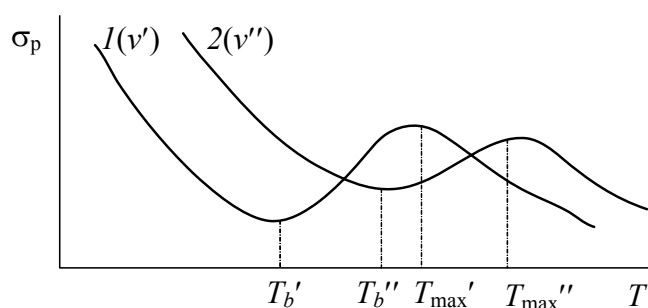


Рис. 3.3. Температурная зависимость разрушающего напряжения при разных скоростях деформации ($v' > v''$)

За исключением определенного интервала температур значение σ_p с повышением температуры уменьшается. Однако в интервале температур, в котором при заданной скорости растяжения повышение температуры сопровождается увеличением степени ориентации материала в месте роста дефекта, наблюдается характерный изгиб кривой. Начало аномальной зависимости (увеличение σ_p с повышением температуры) соответствует точке, которая выше температуры хрупкости. Однако в данном случае (когда температура хрупкости T_b определяется минимумом на кривой $\sigma_p(T)$) речь идет о температуре хрупкости материала, соответствующего по своей структуре и механическим свойствам материалу, разрушающемуся в вершине растущего микродефекта.

С увеличением скорости растяжения кривая $\sigma_p = f(T)$ смещается в область более высоких температур (кривая 2 на рис. 3.3). При тем-

пературе T_{\max} , в полной мере способствующей высокоэластической деформации, вновь происходит перегиб кривой $\sigma_p = f(T)$, и в дальнейшем наблюдается обычная температурная зависимость прочности.

Разрушение полимеров рассматривается как процесс, в котором проявляются релаксационные свойства полимерного тела. Молекулярно-кинетические представления о механизме разрушения полимерных тел были сформулированы В. Е. Гулем, Н. Я. Сидневой и Б. А. Догадкиным. В соответствии с этой концепцией повышение температуры сопровождается увеличением кинетической энергии звеньев цепных молекул и приводит к возрастанию числа связей межмолекулярного взаимодействия, разрушенных и восстановленных в новом месте. Другими словами, при данном времени действия внешней силы с повышением температуры уменьшается число межмолекулярных связей, несущих нагрузку. Это, естественно, приводит к уменьшению значений напряжения, при которых в месте роста наиболее опасного дефекта осуществляются элементарные акты разрыва. Рост наиболее опасного дефекта происходит не непрерывно, а дискретно. Причем одновременно может разорваться несколько связей. Природа рвущихся связей может быть различной в зависимости от физического состояния.

С позиций развитых представлений легко объяснима также зависимость прочности от скорости деформации. Увеличение скорости деформации приводит к тому, что уменьшается число связей межмолекулярного взаимодействия, разрушающихся за время действия силы и, следовательно, не участвующих в распределении нагрузки по объему образца.

В. Е. Гулем, Н. Я. Сидневой и Б. А. Догадкиным было высказано мнение, что увеличение деформирующих нагрузок должно приводить к уменьшению времени существования таких связей в соответствии с зависимостью

$$\tau = \tau_0 e^{(U_0 - \alpha\sigma)/(kT)}, \quad (3.7)$$

где τ – время релаксации, определяющее скорость протекания процесса разрыва, рассматриваемого как релаксационный процесс; U_0 – энергия активации; α – элементарный объем; σ – разрушающее напряжение.

Таким образом, чем больше времени действует деформирующая нагрузка, тем меньшее количество связей останется неразрушенным тепловым движением и тем меньше прочность полимера.

В стеклообразном хрупком состоянии доля связей межмолекулярного взаимодействия, не разрушенных тепловым движением, велика. Суммарная прочность связей межмолекулярного взаимодействия превышает прочность химических связей, составляющих цепь. Поэтому прочность химических связей определяет прочность материала. С повышением температуры доля связей, разрушенных тепловым движением и восстанавливающихся в новом месте, возрастает. Соотношение суммы энергий связей межмолекулярного взаимодействия и химических связей по цепи становится таково, что в высокоэластическом состоянии прочность тела определяется интенсивностью межмолекулярного взаимодействия. Это особенно наглядно проявляется при сравнении прочности вулканизатов с различной концентрацией полярных групп в цепи, но с одинаковой степенью поперечного сшивания.

Дальнейшее развитие молекулярно-кинетические представления о прочности получили при исследовании долговечности. Оказалось, что долговечность существенным образом зависит от температуры и разрушающего напряжения.

Исследование прочности позволило установить общую закономерность, применимую ко многим твердым материалам (при условии неизменности их структуры в процессе опыта). Эта закономерность описывается формулой

$$\tau_p = \tau_0 e^{(U_0 - \gamma \sigma_p)/(RT)}, \quad (3.8)$$

где τ_p – долговечность; σ_p – разрушающее напряжение; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К. Значение τ_0 по порядку величины близко к периоду собственных колебаний атомов. Активационный барьер процесса разрушения U_0 для металлов оказался равным энергии сублимации. Коэффициент γ , характеризующий уменьшение потенциального барьера с увеличением напряжения, существенно зависит от структуры материала и, по мнению авторов, связан с перенапряжениями на дефектах в реальных твердых телах.

Г. М. Бартенев показал, что физический смысл величины γ заключается в том, что она определяет объем α , в котором осуществляется элементарный акт перехода потенциальной механической энергии в энергию образования поверхности и в тепловую энергию ($\gamma = \alpha\beta$, где β – коэффициент концентрации напряжений). В соответствии с приведенной формулой процесс разрушения происходит вследствие флуктуации энергии теплового движения. Приложенное напряжение толь-

ко способствует этому процессу, снижая потенциальный барьер перехода от состояния до разрушения к состоянию после разрушения.

Величины τ_0 , U_0 и γ можно определить опытным путем, пользуясь температурной зависимостью логарифма долговечности материала (рис. 3.4). Это возможно, однако, при условии, что в ходе испытания структура материала не изменяется.

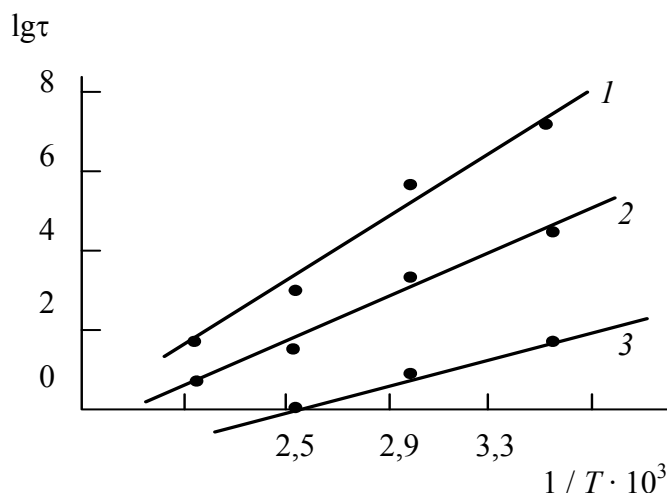


Рис. 3.4. Температурная зависимость долговечности при постоянном напряжении для полистирола:

- 1 — $\sigma_p = 2 \text{ кг/мм}^2$;
- 2 — $\sigma_p = 4 \text{ кг/мм}^2$;
- 3 — $\sigma_p = 6 \text{ кг/мм}^2$

Если условие неизменности структуры соблюдено, то графически зависимость $\ln\tau_p - 1/T$ выражается прямыми линиями с разным наклоном. Все прямые пересекаются в точке, лежащей на оси ординат при $1/T = 0$. При $1/T = 0$ долговечность τ_p равна τ_0 . Таким образом, по температурной зависимости можно определить τ_0 , которое одинаково для большинства изученных волокон и составляет около 10^{-13} с.

На основании экспериментальных определений τ_p и τ_0 из уравнения (3.8) можно вычислить значение U :

$$U = U_0 - \Delta\sigma_p. \quad (3.9)$$

Рассчитывая U для разных значений разрывных напряжений, удалось установить линейную зависимость $U = f(\sigma_p)$, что позволило графически определить свободный член U_0 и угловой коэффициент γ . Естественно, что определение этим способом значений U_0 и γ возможно

только при неизменности структуры материала, т. е. неизменности значений γ . Так как волокна имеют структуру, не изменяющуюся в процессе деформации, значения U_0 были определены этим способом для ряда волокон.

Величина U_0 характеризует энергию связей, которые надо разорвать при разрушении материала. Для высокоориентированных волокон величины U_0 колебались в пределах от 35 до 56 ккал/моль, что соответствует энергии химической связи. Это дало основание утверждать, что разрыв происходит по химическим связям. При введении пластификаторов в волокнообразующие полимеры прочность волокна уменьшалась в 1,5 раза, а значение U_0 не изменялось. Это тоже свидетельствовало в пользу представлений, основывающихся на разрыве химических, а не межмолекулярных связей.

Однако все эти доказательства относятся к предельно ориентированным полимерам, в которых силы межмолекулярного взаимодействия, суммируясь по длине макромолекул, превосходят прочность химической связи между звеньями одной цепи. В этих условиях рвется наиболее слабая химическая связь, которая и определяет, в основном, прочность полимера. Если же полимер не находится в предельно ориентированном состоянии, то разрушение может происходить по границе раздела надмолекулярных образований. Суммарное противодействие разрыву сил межмолекулярного взаимодействия сравнимо с противодействием сил химических. В этих условиях возможен разрыв как по химическим связям, так и по молекулярным. Для эластомеров было показано, что прочность обычно определяется силами межмолекулярного взаимодействия. Применительно к эластомерам, особенно к кристаллизующимся, зависимость $\lg \tau_p - \sigma_p$ не является линейной.

Формула (3.7) представляет собой математическое описание общего закона, которому подчиняются твердые тела. Его правильное использование позволяет определить зависимость долговечности от температуры и напряжения. На рис. 3.4 изображена зависимость долговечности от температуры, а на рис. 3.5 – от напряжения.

Возможность экспериментально оценить значение U_0 позволяет решить ряд важных практических задач. Так, например, зная напряжение, под действием которого протекает работа изделия в течение длительного времени, можно оценить его долговечность. Для этого следует определить долговечность при несколько больших значениях напряжения и по формуле или графической экстраполяцией далее

рассчитать долговечность изделия при рабочем напряжении. Это допустимо при условии, что напряжение постоянно. Если же рабочее напряжение не постоянно, то в некоторых случаях можно сделать соответствующие пересчеты.

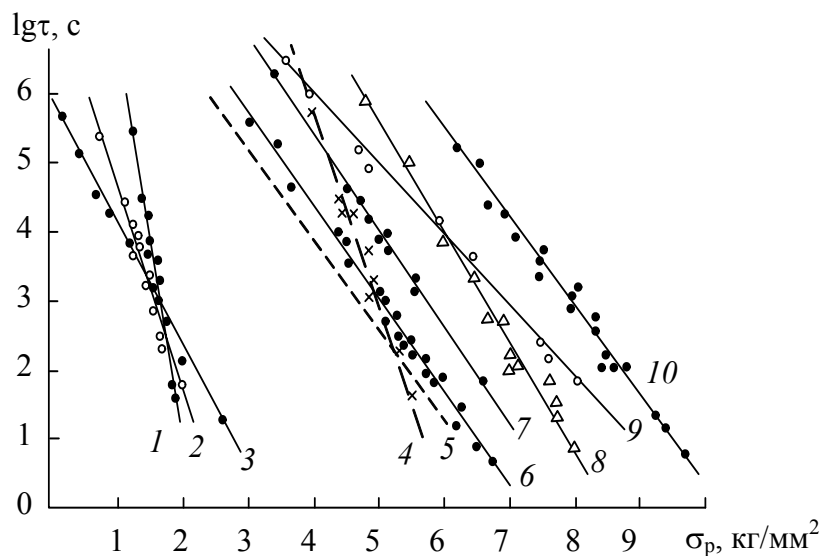


Рис. 3.5. Зависимость долговечности от напряжения:

- 1 – жесткая резина из бутадиен-стирольного каучука;
- 2 – пластифицированный поливинилхлорид;
- 3 – жесткая резина из бутадиен-нитрильного каучука;
- 4 – алюминиевая фольга; 5 – органическое стекло;
- 6 – полистирол; 7 – целлофан; 8 – целлулоид;
- 9 – ацетилцеллюлоза; 10 – нитроцеллюлоза

Скорость разрушения материала под действием приложенного напряжения определяется, помимо величины напряжения, также соотношением энергии активационного барьера U_0 и энергии теплового движения kT . Итак, разрыв происходит вследствие флуктуаций тепловой энергии, а деформирующее напряжение уменьшает энергетический барьер и этим способствует разрушению. Однако следует иметь в виду, что только за счет тепла разрушить тело (разделить его на части) нельзя. Для механического разрушения тела необходимо прежде всего действие механических сил.

Все приведенные выше соображения относятся к общим закономерностям механического разрушения полимеров. Эти закономерности носят настолько всеобщий характер, что применимы ко всем твердым телам.

Приведенный анализ закономерностей, определяющих прочность высокоэластических полимеров, основан на молекулярно-кинетическом рассмотрении. Однако в последнее время интенсивно набирает масштабы исследование прочности эластомеров с помощью общих энергетических представлений. Развитие выводов этой гипотезы требует выражения σ_p как функции времени. Ф. Бики принимает, что напряжение, действующее в сечении, пропорционально числу связей n , приходящихся на единицу поверхности сечения, и некоторой функции ϕ , описывающей вид кривой напряжение – деформация. Таким образом, можно написать

$$\sigma_p = n\phi(\alpha), \quad (3.10)$$

где $\alpha = l / l_0$; l_0 и l – длина образца до и после деформации.

Ф. Бики рассмотрел четырехфункциональную сетку, содержащую некоторое количество активных цепей в единице объема. Когда образец нагружен, каждая цепь испытывает среднее напряжение. Однако реальная цепь разорвется не под этой нагрузкой, т. к. длина отрезков цепей, заключенных между узлами пространственной сетки, различна, и в то время, когда длинные цепи будут деформироваться, более короткие начнут рваться. Поэтому действительное разрушающее напряжение может быть значительно больше или меньше, чем номинальное значение σ_p , действующее на образец в целом. Первоначальная ориентация цепи также влияет на образующееся при нагружении напряжение.

Большая нагрузка концентрируется на цепях, которые разрываются первыми. Ф. Бики рассчитал вероятность действия на цепь силы, превышающей силу, необходимую для разрушения цепи. Как бы ни был мал груз, некоторые цепи под его действием разорвутся. Однако чтобы разорвался весь образец, разрыв одной цепи должен вызывать разрыв второй, третьей и т. д., пока не разорвется образец. Величина груза, которая вызовет такой цепной процесс, может быть определена, по мнению Ф. Бики, при рассмотрении сетки цепей главных химических валентностей. Предположим, что сила действует в вертикальном направлении и что цепь CD рвется в точке x (рис. 3.6). Нагрузка в этом месте должна быть равна или больше критической $P_{кр}$, где $P_{кр}$ – прочность цепи. После того как цепь разорвана, этот груз распределяется на соседние цепи CEF и CAB . В среднем на цепь, по мнению Ф. Бики, будет дополнительно накладываться нагрузка $P_{кр} / 2$. Если вероятность того, что цепь AB разорвется под этим новым грузом,

больше чем $1/2$, то начнется цепная реакция, которая приведет к мгновенному разрушению всего образца.

Слабым местом этой теории является то, что она недостаточно учитывает роль межмолекулярного взаимодействия и теплового движения. Не принимается во внимание также, что в зависимости от условий нагружения в месте роста области разрыва отрезки цепных молекул будут ориентироваться по-разному, а это приведет к различному распределению напряжения.

Следует отметить, что рассматривая влияние кристаллизации, Ф. Бики учитывает взаимодействие цепей и признает, что дополнительная нагрузка на участки AB и EF будет меньше $P_{кр} / 2$ и в общем виде выразится как $qP_{кр}$. Однако значение коэффициента q он не связывает непосредственно с интенсивностью межмолекулярного взаимодействия и не пытается установить количественное соотношение между этими величинами.

Несмотря на отмеченные дискуссионные моменты, рассмотренная теория представляет собой серьезную попытку выявить специфику разрушения полимеров и удовлетворительно согласуется с экспериментом.

Заканчивая рассмотрение общих теорий прочности полимеров, можно сформулировать *следующие положения*.

Всякое тело в процессе эксплуатации практически всегда находится под воздействием механических сил. Если эти силы достаточно велики, то тело неизбежно разрушится. Разрушение произойдет тем позднее, чем меньше значение деформирующей силы.

В некоторых случаях воздействие механической силы может быть столь незначительным, что еще до завершения процесса механического разрушения тело разрушится вследствие химических процессов старения (воздействие кислорода, озона, света, деполимеризации и т. п.).

При разрушении вещества рвутся связи, обеспечивающие его целостность. Для этого необходимо затратить энергию, большую, чем энергия связи. Эта энергия складывается из энергии теплового движения, преодолевающего притяжение элементов структуры, и из работы деформирующего напряжения, понижающего потенциальный

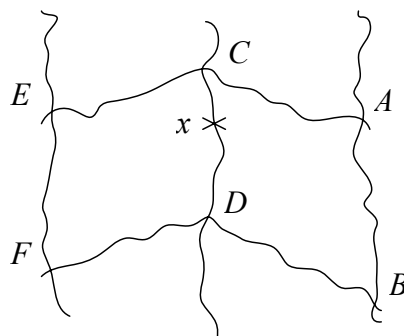


Рис. 3.6. Схематическое изображение сетчатой структуры полимера

энергетический барьер. Чем больше связей разрушено, тем больше ослабляется материал. Процесс заканчивается разделением образца на части.

Необходимо иметь в виду, что вследствие флуктуации тепловой энергии межмолекулярные связи в веществе непрерывно разрушаются и восстанавливаются. Воздействие механической внешней силы обуславливает восстановление этих связей в новом месте в соответствии с направлением действия силы [12]. Поэтому чем интенсивнее тепловое движение и чем больше деформирующая сила, тем в большей мере разовьется процесс разрушения в том случае, когда определяющим фактором является разрушение связей межмолекулярного взаимодействия.

Даже при типе разрушения, которое классифицируется как хрупкое, на поверхности перенапряжений (представляющей собой геометрическое место точек, к которым приложены максимальные напряжения и по которым произойдет разделение образца на части) материал находится в ином состоянии, чем в остальных частях образца. Молекулы, относящиеся к этому поверхностному слою (тем более широкому, чем больше температура опыта превышает температуру хрупкости), проявляют способность к изменению формы. Если отсутствуют переходы из одного состояния в другое, то для линейных полимеров разрушающее напряжение σ_p прямо пропорционально скорости роста микротрещины v и члену $e^{U/RT}$:

$$\sigma_p = K_1 v e^{U/RT}, \quad (3.11)$$

где K_1 – коэффициент пропорциональности.

В случае сшитых эластомеров, например образцов вулканизованного каучука, уравнение преобразуется:

$$\sigma_p - \sigma_x = K_1 v e^{U/RT}, \quad (3.12)$$

где σ_x – разрушающее напряжение, соответствующее квазиравновесному способу деформации.

На рис. 3.7 изображены результаты эксперимента, подтверждающие справедливость уравнения.

Между скоростью роста микронадрыва и скоростью растяжения v_1 имеется следующая зависимость:

$$v_1 = A v^n + f(\sigma_p), \quad (3.13)$$

где A и n – параметры, зависящие от размера дефекта и от релаксационных свойств полимера. Значением $f(\sigma_p)$, характеризующимся конечной скоростью деформации, в большинстве случаев можно пренебречь. Действительно, обычно $Av^n \gg f(\sigma_p)$.

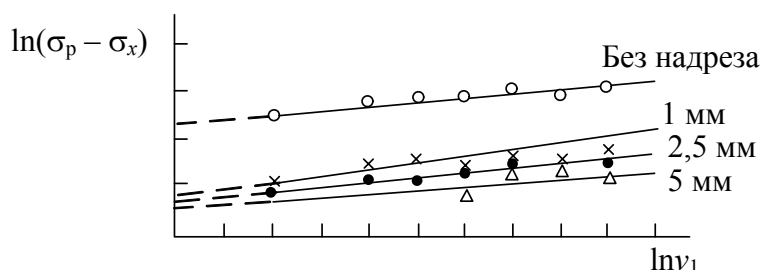


Рис. 3.7. Зависимость разрушающего напряжения от скорости растяжения образцов вулканизатов СКН-40 (цифры на кривых указывают величину надреза)

Таким образом, в соответствии с уравнением разрушение полимерных материалов, не осложненное побочными химическими реакциями, происходит под действием деформирующих напряжений и в результате флуктуации тепловой энергии. Процесс механического разрушения полимеров можно рассматривать с точки зрения кинетики реакции, сопровождающейся одновременным разрывом связей в некотором элементарном объеме. Характер рвущихся связей можно определить, только сопоставляя энергию активации этого процесса с числом связей, рвущихся в ходе элементарного акта разрушения. Увеличение числа связей, не сопровождающееся уменьшением степени дополнительной ориентации, приводит к увеличению прочности материала. При этом имеет значение не только число поперечных связей, но и порядок их распределения в цепи.

К аналогичным выводам пришел Г. М. Бартенев, анализируя природу временной зависимости прочности и механизм разрушения стеклообразных полимеров при температуре, которая превышает температуру хрупкости.

В соответствии с представлениями, развиваемыми исследователями, термофлуктуационный механизм реализуется в наиболее чистом виде в хрупком состоянии. При температуре полимера, которая выше его температуры хрупкости, этот механизм осложняется предшествующим ему процессом образования микротрещин, так называемых трещин серебра, распределяющихся по всему объему материала;

створки трещин соединены микротяжами сильно ориентированного материала. Оба механизма разрушения при температуре выше и ниже температур хрупкости являются результатом проявления общей кинетической природы разрушения полимеров. Однако каждый из механизмов приводит к различным временным зависимостям прочности при низких и высоких температурах. Так, например, для полиметилметакрилата при температуре, выше температуры хрупкости, наблюдается одно, а ниже – другое семейство кривых долговечности.

Дополняя выводы, к которым приводит анализ температурной и скоростной зависимостей разрушающего напряжения, Г. М. Бартенев отмечает, что при температуре, выше температуры хрупкости, деформационное микрорасслоение полимера, являющееся следствием релаксационной природы деформации, еще недостаточно развито. Релаксационные процессы, хотя и играют существенную роль, снижая концентрацию напряжения и уменьшая объем элементарного акта разрыва, не изменяют хрупкий характер разрушения.

3.4. Временная зависимость прочности твердых тел

В настоящее время накопилось много данных, свидетельствующих, что напряжение не является единственным фактором, вызывающим механическое разрушение.

Приложенное к образцу напряжение лишь «помогает» тепловому движению разрушать материал. Чем больше напряжение, тем больше эта «помощь» и тем скорее образец будет разрушен.

Значение разрушающего напряжения оказывается, как правило, выше, если образец разорван за короткое время. Наоборот, значение разрушающего напряжения такого же образца, разорванного медленно, оказывается более низким. Зависимость прочности при статической нагрузке от времени наблюдалась на различных материалах: силикатных стеклах, текстильных волокнах, ацетилцеллюлозе, органическом стекле.

Это явление – временная зависимость прочности при статической нагрузке – получило название *статической усталости*. Временная зависимость прочности является одной из характеристик механического разрушения, присущей всем материалам и обусловленной самим механизмом разрыва.

Проводилось изучение временной зависимости прочности на материалах в виде тонких пластин в условиях однородного одноосного

растяжения, которое создавалось подвешенным к образцу грузом той или иной величины. Способ нагружения достаточно точно соответствовал условию поддержания в образце постоянного напряжения. Значение напряжения рассчитывалось на истинное сечение образца в растянутом состоянии.

В описываемых опытах образцы деформировались однородно без образования шейки, и линия их разрыва проходила нормально к оси растяжения. Измерялась долговечность τ_p таких материалов, как резина из бутадиен-стирольного каучука, целлулоид, фосфористая бронза, ацетилцеллюлоза, поли- и монокристаллические металлы, стекла и др. Материалы для опытов выбирались так, чтобы их физико-химические и механические свойства изменялись в большей степени.

Некоторые из полученных результатов в полулогарифмических координатах представлены на рис. 3.5. В пределах исследованного временного интервала экспериментальные данные достаточно хорошо описывались линейной зависимостью. Это позволило представить зависимость долговечности при комнатной температуре растягивающего напряжения в виде уравнения

$$\tau_p = A e^{-\alpha \sigma_p}, \quad (3.14)$$

где A и α – постоянные, определяющие временную зависимость прочности материала и меняющиеся для разных материалов в сравнительно широких пределах.

В таблице приведены значения A и α для некоторых материалов, а также их относительное изменение при увеличении величины напряжения на 1 кгс/мм^2 .

Таблица

Значение параметров A и α для различных материалов

Материал	α , см	A , с ⁻¹	$\tau_p = \frac{\tau_p(\sigma_p)}{\tau_p(\sigma_p + 1)}$
Полиамид	0,46	$2 \cdot 10^{11}$	1,6
Наполненная сажей резина	0,83	$2,5 \cdot 10^7$	2,3
Фосфористая бронза	1,25	$1 \cdot 10^{20}$	3,5
Нитроцеллюлоза	3,0	$1 \cdot 10^{13}$	20,0
Полистирол	3,1	$6,4 \cdot 10^9$	23,0
Целлулоид	3,8	$1 \cdot 10^{14}$	45,0
Алюминиевая фольга	6,9	$1 \cdot 10^{18}$	800,0
Пластифицированный ПВХ	6,9	$6,3 \cdot 10^7$	800,0

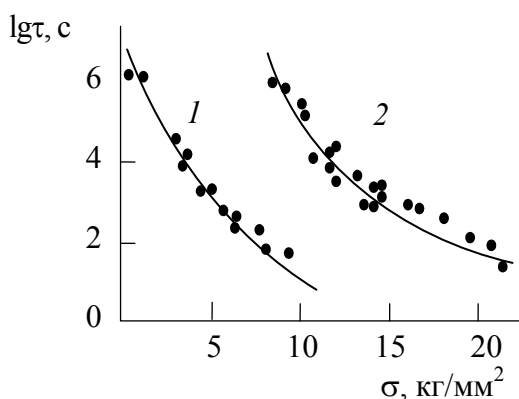


Рис. 3.8. Зависимость долговечности от напряжения для материалов, кристаллизующихся при деформации:
1 – резина из хлоропренового каучука;
2 – резина из натурального каучука

Во всех случаях, когда структура материала остается целостной на протяжении всего эксперимента, рассмотренные выше закономерности оказываются достаточно строгими. Если же полимеры (например эластомеры) изменяют свою структуру при определенных условиях опыта, то эти закономерности не соблюдаются. К материалам, не подчиняющимся рассмотренным законам прочности, относятся, например, материалы, кристаллизующиеся в процессе деформации. На рис. 3.8 приведе-

ны зависимости долговечности от напряжения для вулканизатов из хлоропренового и натурального каучуков, заметно отступающие от линейной. В большинстве случаев зависимость долговечности мягких вулканизатов является линейной в логарифмических координатах.

Необходимо выяснить, какие изменения претерпевает вещество, находящееся в напряженном состоянии. Имеются в виду изменения, в результате которых испытываемое тело по истечении времени долговечности разрушается. Чтобы ответить на этот вопрос, важно установить, имеет ли долговечность статистическую природу и является ли процесс разрушения обратимым.

С этой целью партия из 100 одинаковых образцов целлулоида была разделена на две равные части. Первая половина образцов испытывалась в один прием. По полученным данным строился график распределения числа образцов, имеющих время разрыва, лежащее в интервале от τ_p до $\tau_p + \Delta\tau_p$, как функция долговечности материала. Как показали результаты наблюдений, отдельные значения долговечности статистически распределены около наиболее вероятной величины, которая для целлулоида при $\sigma_p = 6,6 \text{ кг/см}^2$ оказалась равной 750 с (рис. 3.9, кривая 1).

Для получения ответа на вопрос, является ли процесс разрушения обратимым, достаточно было сопоставить данные долговечности, измеренные в один прием, с данными, когда время разрыва разделялось на два (или более) интервала, между которыми не происходило разрушения образца.

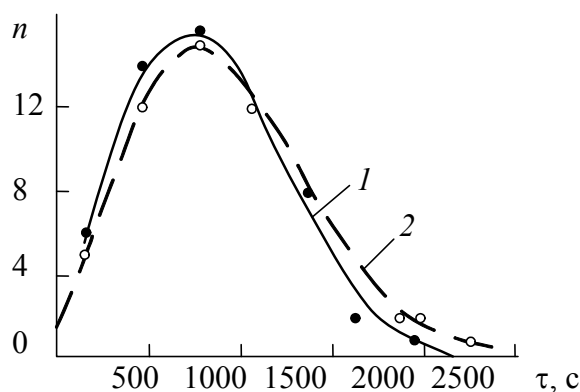


Рис. 3.9. Кривые распределения значений долговечности:

1 – образцы, разорванные в один прием;

2 – образцы, разорванные в два приема

Вторая половина образцов испытывалась в два приема. Время первого нагружения τ_1 выбиралось так, чтобы оно было равно половине наивероятнейшего значения долговечности, найденного из первой серии опытов. Выдержав образец в течение этого времени, его разгружали. Затем несколько суток образец «отдыхал» при комнатной температуре. После «отдыха» нагрузка прикладывалась вновь. Образец в напряженном состоянии выдерживали до разрыва в течение времени τ_2 . По значениям $\tau_1 + \tau_2$ строился график (рис. 3.9, кривая 2).

Сравнение полученных результатов показало, что долговечность образцов практически не менялась. В описываемых опытах достаточно точно соблюдалось равенство $\tau_p = \tau_1 + \tau_2$. Так как сравнение долговечности материала во время испытания в один и в два приема производилось при разных напряжениях, следовательно, можно утверждать, что изменения, происходящие в полимере под действием статических растягивающих напряжений, не исчезают при отдыхе и являются необратимыми.

Кривые, построенные по результатам испытаний целлофана, резины и нитроцеллюлозы, приведены на рис. 3.10. Опыты показывают, что данные, относящиеся к этим двум способам нагружения, удовлетворительно описываются одной прямой.

Наблюдаемая временная зависимость показывает, что разрыв наступает не вследствие достижения какого-то критического значения напряжения, а представляет собой процесс, развивающийся во времени.

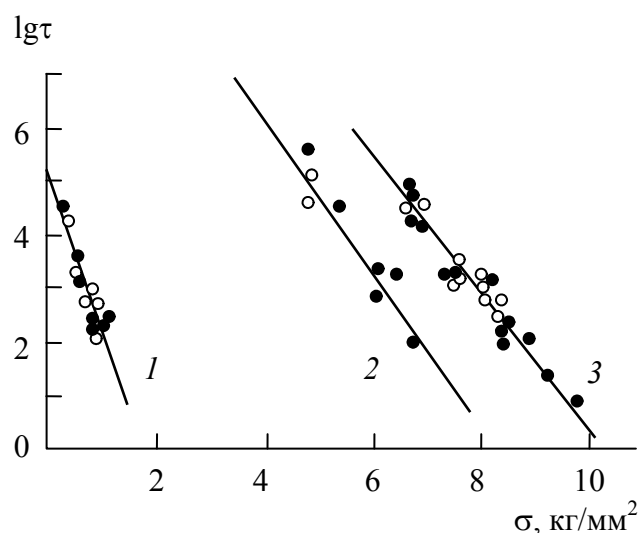


Рис. 3.10. Зависимость долговечности от напряжения:
 1 – резина из бутадиен-стирольного каучука; 2 – целлофан;
 3 – нитроцеллюлоза;
 ● – испытания в один прием;
 ○ – испытания в два приема

Если процесс разрушения носит релаксационный характер, то он должен существенно зависеть от температуры. Влияние температуры на временную зависимость прочности исследовалось также путем определения долговечности. Испытуемый образец, закрепленный в зажимах, свободно подвешивался внутри цилиндрического термостата. Верхний зажим закреплялся, а к нижнему присоединялся растягивающий груз. Для поддержания постоянной температуры между двойными стенками термостата циркулировала жидкость от ультра-термостата. После достижения нужной температуры образец нагружался. Измерялось время, необходимое для разрыва. Сначала температурная зависимость была изучена у двух материалов: целлулоида в интервале 20–100°C и полистирола в области температур от –194°C (температура жидкого азота) до +95°C. При температуре выше 95°C материал начинал течь. При температуре выше 100°C определение временной зависимости для полистирола и целлулоида, по-видимому, не могло служить проверкой закономерности, выраженной формулой (3.8), т. к. в процессе деформации изменялась структура материала.

Результаты измерения при разных температурах долговечности как функции напряжения изображались графически в полулогариф-

мических координатах. Они свидетельствовали о существовании линейной зависимости $\lg \tau_p$ от σ_p . Эти данные позволили определить температурную зависимость долговечности материала при постоянном напряжении σ_p , которая в координатах $\lg \tau_p - 1/T$ (рис. 3.4) аналитически описывается следующим равенством:

$$\tau_p = B e^{\beta/T}, \quad (3.15)$$

где B и β – постоянные коэффициенты. B имеет размерность времени, множитель $e^{\beta/T}$ – безразмерная величина.

Вводя постоянную Больцмана и обозначая произведение $k\beta$ через E , получают выражение для температурной зависимости долговечности при $\sigma_p = \text{const}$:

$$\tau_p = B e^{E/(kT)}, \quad (3.16)$$

в котором E – кажущаяся энергия активации процесса, приводящего к разрыву. Значение E для полистирола и целлулоида при постоянном напряжении и неизменной структуре по порядку величины равно энергии активации химических процессов. Расчет энергии активации производят, изучая зависимость $E = f(\sigma_p)$ и определяя значение E при $\sigma_p = 0$.

Профессором Н. Р. Прокопчуком разработан экспресс-метод прогнозирования долговечности полимерных материалов по энергии активации термоокислительной деструкции. Метод прошел научно-техническую экспертизу и запатентован в Республике Беларусь.

В основу экспресс-метода прогнозирования долговечности полимерных композиционных материалов положено уравнение:

$$\tau_{T_3} = \frac{10^{-\alpha(E_d - E_{\text{мв}} - \gamma\sigma_{\text{ст}}) + \beta} e^{\frac{E_d - E_{\text{мв}} - \gamma\sigma_{\text{ст}}}{RT_3}}}{m}, \quad (3.17)$$

где τ_{T_3} – долговечность в годах; E_d – энергия активации термоокислительной деструкции; $E_{\text{мв}}$ – снижение энергии межмолекулярных взаимодействий на межфазной границе «стенка трубы – теплоноситель»; γ – структурно-чувствительный коэффициент; $\sigma_{\text{ст}}$ – напряжение в стенке трубы, создаваемое давлением воды; T_3 – температура стенки трубы; m – коэффициент перевода долговечности в годы.

Параметр E_d для полимерных композиционных материалов определяется по данным динамической термогравиметрии (кривые ТГ).

Расчет значений E_d осуществляется по методу Бройдо (двойного логарифмирования). Параметр E_d является высокочувствительным не только к химическому строению, составу и структуре материала, но и к разрушающим факторам, действующим на него в процессе эксплуатации (тепло, кислород и озон воздуха, УФ-излучение, механические нагрузки, физически и химически агрессивные среды), а также к видоизменениям молекулярной и надмолекулярной структур в процессе старения. Это обусловлено тем, что E_d складывается из нескольких значений E_i ; элементарных стадий сложного брутто процесса термо-окислительной деструкции полимера. Изменения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимера влияют на E_d через изменения межмолекулярных взаимодействий. Вместе с тем, поскольку тип разрушаемых химических связей макромолекул для одного класса полимера тот же, значения коэффициентов α и β в уравнении долговечности (3.17) остаются неизменными при переходе от одного полимерного материала к другому в пределах одного класса. В рандомсополимере пропилена, например, наиболее слабыми химическими связями, подверженными разрушению в первую очередь, остаются химические связи у третичного атома углерода. Поэтому для этого сополимера применяются значения коэффициентов α и β , полученные при длительном старении полипропиленовых материалов.

К преимуществам метода относятся:

- 1) экспрессность – определение долговечности любой трубы для конкретных условий эксплуатации за один рабочий день;
- 2) низкая материалоемкость и энергоемкость – вес навешиваемого для испытаний образца – 200 мг; увеличение температуры от 20 до 500°C в электропечи мощностью 5 кВт в течение двух часов;
- 3) достаточная точность определения долговечности – погрешность не превышает $\pm 5\%$ от истинного значения τ , например $(50 \pm 2,5)$ года;
- 4) возможность входного контроля качества сырья, соблюдения оптимальных технологических режимов экструзии, выходного контроля долговечности труб.

Таким образом, новые методы определения долговечности отличаются быстродействием, низкой материалоемкостью, доступностью используемого оборудования. Они позволяют сократить сроки, экономить материальные и энергетические ресурсы при создании новых технологий и конкурентоспособной продукции.

4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ [3, 4, 5]

Адгезия (прилипание) – связь между приведенными в контакт разнородными поверхностями. Причина возникновения адгезионной связи – действие межмолекулярных сил или сил химического взаимодействия. Адгезия обуславливает склеивание твердых тел-субстратов с помощью клеящего вещества-адгезива. В случае одинаковой природы соприкасающихся поверхностей следует говорить об аутогезии, которая лежит в основе многих процессов переработки полимерных материалов.

На межфазной поверхности двух жидкостей или жидкости и твердого тела адгезия может достигать предельно высокого значения, т. к. контакт между поверхностями в этом случае полный. Адгезия двух твердых тел из-за неровностей поверхностей и соприкосновения лишь в отдельных точках, как правило, мала. Однако высокая адгезия может быть достигнута и в этом случае, если поверхностные слои контактирующих тел находятся в пластическом или высокоэластическом состоянии и прижаты друг к другу с достаточной силой.

Величину адгезионного взаимодействия жидкой и твердой фаз можно определить в процессе удаления жидкости с поверхности твердого тела, т. е. это работа W_a , которую надо затратить для отрыва жидкости от твердой поверхности.

Контакт жидкости с твердой поверхностью (рис. 4.1) может осуществляться на различной площади. Поэтому работу адгезии необходимо относить к единице площади контакта. Обычно она измеряется в эрг/см², а в единицах СИ – мДж/м².

$$W_a = \sigma_{жг} + \sigma_{тг} - \gamma_{тж}. \quad (4.1)$$

Работа адгезии, как уже отмечалось, определяется той работой, которую необходимо затратить для удаления жидкости с поверхности твердого тела. При контакте жидкости с твердой поверхностью свободная поверхностная энергия (натяжение) равна $\gamma_{тж}$, а после разъединения тел она становится равной $\sigma_{жг} + \sigma_{тг}$. Разность между этими величинами есть работа адгезии, т. е. можно написать

$$W_a = \sigma_{жг} (1 + \cos(\theta)). \quad (4.2)$$

Приведенные уравнения используются, когда хотя бы одна фаза жидкая, но совершенно неприменимы для оценки прочности адгезионной связи между двумя твердыми телами, т. к. в последнем случае

разрушение адгезионного соединения сопровождается различного рода необратимыми явлениями, обусловленными различными причинами: неупругими деформациями адгезива и субстрата, образованием в зоне адгезионного шва двойного электрического слоя, разрывом макромолекул, «вытаскиванием» продиффундировавших концов макромолекул одного полимера из слоя другого и др.

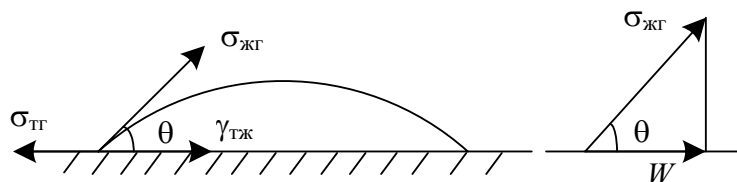


Рис. 4.1. Капля жидкости на поверхности твердого тела:
 W – энергия смачивания, или адгезионное напряжение

Адгезию (аутогезию) можно измерять следующими способами:

- 1) одновременным отрывом одной части адгезионного соединения от другой по всей площади контакта;
- 2) постепенным расслаиванием адгезионного соединения.

При первом способе разрушающая нагрузка может быть приложена в направлении, перпендикулярном плоскости контактных поверхностей (испытание на отрыв) или параллельном ей (испытание на сдвиг). Отношение силы, преодолеваемой при одновременном отрыве по всей площади контакта, к площади называется *адгезионным давлением*, *давлением прилипания*, или *прочностью адгезионной связи* (Н/м^2 , дин/см^2 , кгс/см^2). Метод отрыва дает наиболее прямую и точную характеристику прочности адгезионного соединения, однако применение его связано с некоторыми экспериментальными затруднениями, в частности с необходимостью центрированного приложения нагрузки к испытываемому образцу и обеспечения равномерного распределения напряжений по адгезионному шву.

Отношение сил, преодолеваемых при постепенном расслаивании образца, к ширине образца называется *сопротивлением отслаиванию*, или *сопротивлением расслаиванию* (Н/м , дин/см , гс/см); часто адгезию, определяемую при расслаивании, характеризуют работой, которую необходимо затратить на отделение адгезива от субстрата (Дж/м^2 , эрг/см^2 , при этом $1 \text{ Дж/м}^2 \sim 1 \text{ Н/м}$, $1 \text{ эрг/см}^2 = 1 \text{ дин/см}$).

Определять адгезию расслаиванием более целесообразно в случае измерения прочности связи между тонкой гибкой пленкой и твердым

субстратом, когда в условиях эксплуатации отслаивание пленки идет, как правило, от краев путем медленного углубления трещины. При адгезии двух жестких твердых тел более показателен метод отрыва, т. к. в этом случае, если приложить достаточную силу, может произойти практически одновременный отрыв по всей площади контакта.

Разрушение адгезионного соединения может носить самый разнообразный характер: адгезионный, когезионный, смешанный и мозаичный.

4.1. Современные теории адгезии

Механическая адгезия. Оценка адгезии как чисто механического явления – пожалуй, самый ранний подход к процессам склеивания. Согласно этой точке зрения адгезия осуществляется в результате затекания клея в поры и трещины поверхности субстрата и последующего отверждения клея вследствие либо его охлаждения, либо испарения растворителя, либо, наконец, полимеризации или поликонденсации. Если поры имеют неправильную форму и особенно если они расширяются от поверхности в глубь субстрата, образуются как бы «заклепки», связывающие адгезив и субстрат. Схема, иллюстрирующая строение такого адгезионного шва, изображена на рис. 4.2.

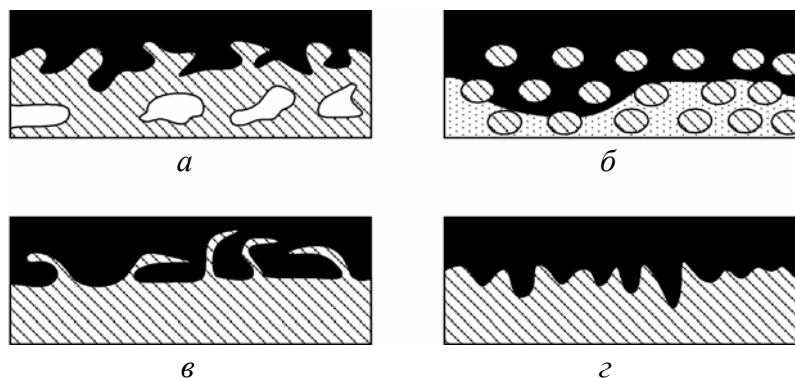


Рис. 4.2. Строение адгезионного шва

Естественно, механическая адгезия применима к субстрату, покрытому порами и трещинами. Кроме того, адгезив должен быть достаточно твердым, чтобы заклепки не выскальзывали из пор и щелей, в которых они образовались (рис. 4.2, а).

Разрушение такого адгезионного шва, очевидно, будет происходить в результате срезывания или разрыва заклепок у выхода пор и

щелей на поверхность субстрата, а прочность его для различных клеев будет определяться когезионной прочностью адгезива.

Другой вариант адгезионного соединения, обусловленного механической адгезией, возможен, когда субстрат пронизан сеткой из сквозных пор. Такое строение характерно, например, для тканей. Адгезив затекает в поры верхнего слоя субстрата, охватывает отдельные нити или волокна со всех сторон и образует как бы вторую пронизывающую сетку, состоящую из нитей или волокон ткани (рис. 4.2, б).

Наконец, третий вид механической адгезии, имеющий немало важное практическое значение, сводится к тому, что ворсинки, находящиеся на поверхности материала, например ткани, при нанесении жидкого клея попадают в его толщу и после отверждения клея оказываются прочно внедренными в адгезив, что также может обеспечивать прочную связь адгезива с субстратом (рис. 4.2, в).

Некоторые исследователи относят к механической адгезии случай, когда адгезив нанесен на шероховатый субстрат (рис. 4.2, г). Это не верно. Простая шероховатость без механического заклинивания только увеличивает поверхность контакта адгезива с субстратом. При разрушении такого адгезионного соединения, если адгезив достаточно прочен, преодолеваются адгезионные силы, и, таким образом, этот случай не может быть отнесен к механической адгезии.

Несмотря на то, что механическая адгезия иногда безусловно играет большую роль, все же в явлениях склеивания она скорее исключение, чем правило. Одной механической адгезией нельзя объяснить все явления склеивания. Так, хорошо склеиваться могут и совершенно гладкие поверхности, не имеющие пор и трещин.

Молекулярная теория. Согласно этой теории, предложенной Дебройном, адгезия обусловлена действием ван-дер-ваальсовых сил (дисперсионных сил, сил взаимодействия между постоянными или между постоянным и наведенным диполями), взаимодействием «ион – диполь» или образованием водородных связей. Свою теорию Дебройн обосновал следующими положениями: 1) один и тот же адгезив может склеивать различные материалы; 2) химическое взаимодействие между адгезивом и субстратом вследствие их обычно инертной природы маловероятно. Дебройну принадлежит известное правило: прочные соединения образуются между адгезивом и субстратом, близкими по полярности.

В приложении к полимерам молекулярная (или адсорбционная) теория получила развитие в работах Мак-Ларена. Адгезию полимеров,

по Мак-Ларену, можно разделить на две стадии: 1) миграция больших молекул из раствора или расплава адгезива к поверхности субстрата в результате броуновского движения; при этом полярные группы или группы, способные образовывать водородную связь, приближаются к соответствующим группам субстрата; 2) установление адсорбционного равновесия. Если расстояние между молекулами адгезива и субстрата меньше 0,5 нм (5 Å), начинают действовать ван-дер-ваальсовы силы.

Согласно Мак-Ларену в аморфном состоянии полимеры обладают большей адгезией, чем в кристаллическом. Чтобы активные участки молекулы адгезива продолжали контактировать с активными местами субстрата при высыхании клеящего раствора, что всегда сопровождается усадкой, адгезив должен иметь достаточно низкую вязкость. С другой стороны, он должен проявлять определенную стойкость при растяжении или сдвиге. Поэтому вязкость адгезива не должна быть слишком малой, а степень его полимеризации должна лежать в пределах 50–300. При меньших степенях полимеризации адгезия невелика из-за скольжения цепей, а при больших – адгезив слишком твердый и жесткий и адсорбция его молекул субстратом затруднена. Адгезив должен обладать также определенными диэлектрическими свойствами (полярностью), отвечающими таким же свойствам субстрата. Лучшей мерой полярности Мак-Ларен считает величину $\mu_{\text{жг}}^2 / \epsilon$, где μ – дипольный момент молекулы вещества, а ϵ – диэлектрическая проницаемость.

Таким образом, по Мак-Ларену, адгезия – чисто поверхностный процесс, обусловленный адсорбцией определенных участков молекул адгезива поверхностью субстрата. Правильность своих представлений Мак-Ларен доказывал влиянием на адгезию ряда факторов (температуры, полярности, природы, размера и формы молекул адгезива и др.). Мак-Ларен вывел зависимости, количественно описывающие адгезию. Так, для полимеров, содержащих карбоксильные группы, установлено, что прочность адгезионной связи A зависит от концентрации этих групп:

$$A = k[\text{COOH}]^n, \quad (4.3)$$

где k и n – константы; $[\text{COOH}]$ – концентрация карбоксильных групп в полимере.

Долгое время оставалось неясным, могут ли межмолекулярные силы обеспечить наблюдаемую во время опыта адгезию. Во-первых, было показано, что при отслаивании полимерного адгезива от поверхности

субстрата затрачивается работа на несколько порядков выше той, которая требуется для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия. Во-вторых, исследователями была обнаружена зависимость работы адгезии от скорости отслаивания полимерного адгезива, в то время как в случае правильности адсорбционной теории эта работа, казалось бы, не должна зависеть от скорости раздвижения поверхностей, находящихся в контакте. Однако проведенные в последнее время теоретические расчеты показали, что межмолекулярные силы могут обеспечить наблюдаемую на опыте прочность адгезионного взаимодействия даже в случае неполярных адгезива и субстрата. Несоответствие работы, расходуемой на отслаивание, работе, затрачиваемой против действия адгезионных сил, объясняется тем, что первая включает также работу деформации элементов адгезионного соединения. Наконец, зависимость работы адгезии от скорости расслаивания может быть удовлетворительно истолкована, если на этот случай распространить представления, объясняющие зависимость когезионной прочности материала от скорости деформации влиянием тепловых флуктуаций на распад связей и релаксационными явлениями.

Электрическая теория. Авторами этой теории являются Дерягин и Кротова. Позднее аналогичные взгляды развивал Скиннер с сотрудниками (США). Свою теорию Дерягин и Кротова основывают на явлениях контактной электризации, происходящей при тесном соприкосновении двух диэлектриков или металла и диэлектрика. Основные положения этой теории заключаются в том, что система адгезив – субстрат отождествляется с конденсатором, а двойной электрический слой, возникающий при контакте двух разнородных поверхностей, – с обкладками конденсатора. При отслаивании адгезива от субстрата, или раздвижении обкладок конденсатора, возникает разность электрических потенциалов, которая повышается с увеличением зазора между раздвигаемыми поверхностями до определенного предела, когда возникает разряд. Работу адгезии в этом случае можно приравнять к энергии конденсатора и определить по уравнению (в системе СГС – сантиметр, грамм, секунда)

$$W_a = \frac{2\pi\sigma^2 h}{\epsilon_a}, \quad (4.4)$$

где σ – поверхностная плотность электрических зарядов; h – разрядный промежуток (толщина зазора между обкладками); ϵ_a – абсолютная диэлектрическая проницаемость среды.

При медленном раздвижении заряды успевают в значительной мере стечь с обкладок конденсатора. Вследствие этого нейтрализация первоначальных зарядов успевает закончиться при небольшом разведении поверхностей, и на разрушение адгезионного соединения затрачивается небольшая работа. При быстром раздвижении обкладок конденсатора заряды не успевают стечь и их высокая начальная плотность сохраняется вплоть до возникновения газового разряда. Это обуславливает большие значения работы адгезии, поскольку действие сил притяжения разноименных электрических зарядов преодолевается на сравнительно больших расстояниях. Зависимость работы адгезии от скорости расслаивания авторы электрической теории объясняют различным характером удаления заряда с образующихся при расслаивании поверхностей «адгезив – воздух» и «субстрат – воздух». На возможность существования электрических явлений при расслаивании адгезионных соединений указывает ряд фактов: электризация образовавшихся поверхностей; появление в некоторых случаях расслаивания лавинного электрического разряда, сопровождающегося свечением и треском; изменение работы адгезии при замене среды, в которой производится расслаивание; уменьшение работы расслаивания при повышении давления окружающего газа и при его ионизации, что способствует удалению заряда с поверхности. Наиболее прямым подтверждением теории явилось открытие явления электронной эмиссии, наблюдавшейся при отрыве пленок полимера от различных поверхностей. Значения работы адгезии, рассчитанные на основании измерения скорости эмитируемых электронов, удовлетворительно совпадали с экспериментальными результатами. Следует, однако, заметить, что электрические явления в результате разрушения адгезионных соединений проявляются лишь при совершенно сухих образцах и больших скоростях расслаивания (не менее десятков см/с).

Электрическая теория адгезии не может быть применена к ряду случаев адгезии полимеров друг к другу.

1. Она не может полностью объяснить образование адгезионной связи между полимерами, близкими по своей природе. Действительно, двойной электрический слой может возникать только на границе контакта двух различных полимеров. Следовательно, прочность адгезионного соединения должна уменьшаться по мере сближения природы полимеров, приведенных в контакт. На самом деле этого не наблюдается.

2. Неполлярные полимеры, если исходить только из представлений электрической теории, не могут давать прочную связь, т. к. они не способны быть донорами электронов и, следовательно, не могут образовывать двойной электрический слой. Между тем практические результаты опровергают эти рассуждения.

3. Наполнение каучука сажей, способствующее высокой электрической проводимости саженаполненных смесей, должно было сделать невозможной адгезию между ними. Однако адгезия этих смесей не только друг к другу, но и к металлам достаточно высока.

4. Присутствие небольшого количества серы, вводимой для вулканизации в каучуки, не должно изменять адгезию, т. к. влияние такой прибавки на контактный потенциал незначительно. В действительности же после вулканизации способность к адгезии исчезает.

Диффузионная теория. Согласно этой теории, предложенной Воюцким для объяснения адгезии полимеров друг к другу, адгезия, как и аутогезия, обуславливается межмолекулярными силами, а диффузия цепных молекул или их сегментов обеспечивает максимально возможное для каждой системы взаимопроникновение макромолекул, что способствует увеличению молекулярного контакта. Отличительной чертой этой теории, особенно пригодной в случае адгезии полимера к полимеру, является то, что она исходит из основных особенностей макромолекул – цепного строения и гибкости. Следует заметить, способностью к диффузии, как правило, обладают только молекулы адгезива. Однако если адгезив наносит в виде раствора, а полимерный субстрат способен набухать или растворяться в этом растворе, может происходить и заметная диффузия молекул субстрата в адгезив. Оба эти процесса приводят к исчезновению границы между фазами и к образованию спайки, представляющей постепенный переход от одного полимера к другому. Таким образом, адгезия полимеров рассматривается как объемное явление.

Совершенно очевидно также, что диффузия одного полимера в другой представляет собой явление растворения. Взаиморастворимость полимеров, которая в основном определяется соотношением их полярностей, очень важна для адгезии, что вполне согласуется с известным правилом Дебройна. Однако заметная адгезия может наблюдаться и между несовместимыми, сильно различающимися по полярности полимерами в результате так называемой локальной диффузии, или локального растворения.

Локальное растворение неполярного полимера в полярном можно объяснить неоднородностью микроструктуры полярного полимера, возникающей в результате того, что полимер, состоящий из цепей с полярными и неполярными участками достаточной протяженности, всегда претерпевает микрорасслаивание, подобное происходящему в смесях сильно различающихся по полярности полимеров. Такое локальное растворение вероятно в случае, когда диффундируют углеводородные цепи, так как в полярных полимерах объем неполярных участков обычно больше объема полярных групп. Этим и объясняется то, что неполярные эластомеры обычно проявляют заметную адгезию к полярным высокомолекулярным субстратам, в то время как полярные эластомеры к неполярным субстратам почти не прилипают. В случае неполярных полимеров локальная диффузия может обуславливаться наличием в одном или обоих полимерах надмолекулярных структур, исключающих диффузию в определенных участках межфазной поверхности. Значение рассмотренного процесса локального растворения, или локальной диффузии, для адгезии тем более вероятно, что по расчетам достаточно проникновения в субстрат молекул адгезива всего на несколько десятых нм (несколько Å), чтобы адгезионная прочность возросла во много раз.

В последнее время Догадкиным и Кулезневым развивается концепция, согласно которой на межфазной поверхности контакта двух мало- или почти полностью несовместимых полимеров может происходить диффузия концевых сегментов их молекул (сегментальная диффузия). Обоснованием этой точки зрения является то, что совместимость полимеров увеличивается с уменьшением их молекулярной массы. Кроме того, образование прочного адгезионного соединения может определяться не только взаимопереплетением молекулярных цепей в зоне контакта из-за объемной диффузии, но и диффузией молекул одного полимера по поверхности другого. Даже тогда, когда адгезия обуславливается чисто адсорбционными взаимодействиями, адгезионная прочность практически никогда не достигает своего предельного значения, поскольку активные группы молекул адгезива никогда не укладываются точно на активные места субстрата. Однако можно предположить, что с увеличением времени или с повышением температуры контакта укладка молекул будет становиться более совершенной в результате поверхностной диффузии отдельных сегментов макромолекул. Вследствие этого прочность адгезионного соединения будет возрастать. Согласно диффузионной

теории прочность адгезионного соединения обусловлена обычными молекулярными силами, которые действуют между взаимопереплетенными макромолекулами.

Иногда адгезию полимеров невозможно объяснить с точки зрения их взаимодиффузии и приходится прибегать к помощи адсорбционных или электрических представлений. Это относится, например, к адгезии совершенно несовместимых полимеров или к адгезии эластомера к полимерному субстрату, представляющему собой сшитый полимер с весьма густой пространственной сеткой. Однако в этих случаях адгезия обычно невелика. Так как диффузионная теория предусматривает возникновение прочного переходного слоя между полимерами, образующими адгезионный шов, она легко объясняет несоответствие работы расслаивания работе, требующейся для преодоления сил, действующих между адгезивом и субстратом. Кроме того, диффузионная теория позволяет объяснить зависимость работы адгезии от скорости расслаивания исходя из тех же положений, на которых основано объяснение изменения прочности образца полимера при изменении скорости его растяжения.

Помимо общих соображений, указывающих на правильность диффузионной теории адгезии, имеются экспериментальные данные, свидетельствующие в ее пользу. К ним относятся: оказание положительного влияния на адгезию и аутогезию полимеров за счет увеличения длительности и температуры контакта адгезива и субстрата; возрастание адгезии с уменьшением молекулярной массы, полярности и кристалличности полимеров; резкое увеличение адгезии при уменьшении содержания в молекуле адгезива коротких боковых ответвлений и др. Влияние факторов, обуславливающих повышение адгезии или аутогезии полимеров, полностью коррелирует с их влиянием на диффузионную способность макромолекул. Результаты количественной проверки диффузионной теории адгезии полимеров путем сопоставления экспериментально найденных и теоретически рассчитанных зависимостей работы расслаивания аутогезионного соединения от времени контакта и молекулярной массы полимеров хорошо согласовались с представлением о диффузионном механизме образования аутогезионной связи. Диффузия макромолекул при контакте двух полимеров была доказана также экспериментально прямыми методами, в частности с помощью электронной микроскопии. Наблюдение за границей контакта между двумя совместимыми полимерами, находящимися в вязкотекучем или высокоэластическом

состоянии, показало, что она размывается со временем и тем больше, чем выше температура. Значения скорости диффузии полимеров, рассчитанные по ширине размытой зоны, оказались достаточно высокими и позволили объяснить образование адгезионной связи между полимерами.

Все приведенное выше относится к простейшему случаю, когда наличие в полимере надмолекулярных структур практически не проявляется в рассматриваемых процессах и свойствах. В случае полимеров, на поведение которых оказывает большое влияние существование надмолекулярных структур, диффузия может осложняться рядом специфических явлений, например частичным или полным диффузионным переходом молекул из надмолекулярного образования, расположенного в одном слое, в надмолекулярное образование в другом слое.

Адгезия, обусловленная химическим взаимодействием. Во многих случаях адгезия может быть объяснена не физическим, а химическим взаимодействием между полимерами. При этом точной границы между адгезией, обусловленной физическими силами, и адгезией, являющейся результатом химического взаимодействия, установить нельзя. Есть основание полагать, что химические связи могут возникать между молекулами, содержащими активные функциональные группы почти всех полимеров, между такими молекулами и поверхностями металла, стекла и др., в особенности если последние покрыты окисной пленкой или слоем продуктов эрозии. Надо также учитывать, что в молекулах каучуков имеются двойные связи, обеспечивающие в определенных условиях их химическую активность.

Рассмотренные теории, основанные на преобладающей роли какого-нибудь одного определенного процесса или явления при образовании или разрушении адгезионной связи, приложимы к различным случаям адгезии или даже к различным сторонам этого явления. Так, молекулярная теория адгезии оценивает лишь конечный результат образования адгезионной связи и природу сил, действующих между адгезивом и субстратом. Диффузионная теория, наоборот, объясняет лишь кинетику образования адгезионного соединения и справедлива только для адгезии более или менее взаиморастворимых полимеров. В электрической теории главное внимание уделяется процессам разрушения адгезионных соединений. Таким образом, единой теории, объясняющей явления адгезии, нет

и, вероятно, не может быть. В различных случаях адгезия обуславливается разными механизмами, зависящими как от природы субстрата и адгезива, так и от условий образования адгезионной связи; многие случаи адгезии могут быть объяснены действием двух или нескольких факторов.

4.2. Склеивание

Склеивание – метод создания неразъемного соединения элементов конструкций при помощи клеев. Склеивание более пригодно, чем сварка, для соединения разнородных материалов, т. к. позволяет сохранить структуру и свойства склеиваемых деталей и соединить большие поверхности сложной формы.

Прочность клеевого соединения обусловлена адгезионным взаимодействием склеиваемых поверхностей с клеевой прослойкой, а также когезионной прочностью этой прослойки и самих соединяемых материалов. Чтобы создать высокопрочное соединение, в клее и на склеиваемых поверхностях должны присутствовать полярные или способные к поляризации группы и хорошо смачиваться клеем соединяемые поверхности.

Положительное влияние полярности полимерной основы клея и соединяемых материалов на прочность клеевого шва подтверждается следующими фактами: неполярные полимеры не образуют прочного соединения; работоспособность шва возрастает при повышении полярности склеиваемых поверхностей, например, путем их химической или физической обработки; хорошими адгезионными свойствами по отношению к полярным полимерам и материалам на их основе обладают клеи из полимеров, макромолекулы которых содержат полярные группы – уретановые, гидроксильные, эпоксидные, карбоксильные (при склеивании материалов разной полярности высокая прочность соединения достигается за счет применения клеев на основе сополимеров, синтезируемых из мономеров, содержащих группы различной полярности). Следует, однако, отметить, что зависимость прочности соединений от содержания полярных групп в клее носит экстремальный характер: при слишком большом содержании таких групп ухудшаются механические свойства клеевой прослойки, в частности повышается ее хрупкость.

Полнота смачивания клеем соединяемых поверхностей зависит, в соответствии с уравнением Юнга, от соотношений поверхностных

натяжений на трех межфазных границах: «клей – воздух» (γ_k), «подложка – воздух» (γ_n) и «клей – подложка» (γ_{kn}). Мерой смачиваемости служит краевой угол смачивания θ , который уменьшается с увеличением γ_n и снижением γ_k . Полное смачивание соответствует условию $\gamma_k \leq \gamma_n - \gamma_{kn}$, при котором параметры γ_n и γ_{kn} не поддаются непосредственному экспериментальному определению, поэтому для оценки смачиваемости часто пользуются эмпирической характеристикой – критическим поверхностным натяжением смачивания γ_c .

Клей полностью смачивает полимерный материал при $\gamma_k < \gamma_c$. Если $\gamma_k > \gamma_c$, то смачивание неполное, но увеличивающееся (как и адгезия клея к поверхности) по мере уменьшения разности $\gamma_k - \gamma_c$. При соблюдении условия полного смачивания значительные различия между γ_k и γ_c нежелательны, т. к. клеевая прослойка на основе полимера с низкой поверхностной энергией имеет низкую когезионную прочность. Поверхностное натяжение клея можно изменить химическим модифицированием его полимерной основы. Так, при фторировании эпоксидной смолы и полидиметилсилоксана γ_k снижается соответственно с 44 до 20 и с 24 до 10 мН/м, или дин/см. Такими клеями могут быть соединены любые полимерные материалы.

Истинная смачиваемость поверхности полимера клеем может быть искажена наличием на ней низкомолекулярных веществ (например загрязнений, мигрирующих из объема материала на его поверхность) или продуктов химического взаимодействия полимера с окружающей средой. Надежное склеивание не обеспечивается, если поверхность частично или полностью покрыта пленкой другого материала, который хорошо смачивается клеем, но сам имеет слабую адгезию к поверхности. Смачиваемость можно регулировать, добавляя в клей поверхностно-активные вещества, разбавители, пластификаторы, наполнители и др.

На полноту смачивания влияют форма и размер углублений и выступов на поверхности. Наиболее часто встречается и наиболее благоприятна призматическая форма углублений (выступов). Мелкие углубления на поверхности заполняются клеем под влиянием капиллярного давления, а также давления, прилагаемого при нанесении клея и приведении соединяемых поверхностей в контакт (так называемая запрессовка). Находящийся в капиллярных углублениях (порах) воздух препятствует их заполнению клеем. Глубину h заполнения клеем неровностей конической формы выражают формулой

$$h = H \left(1 - \frac{p_{\text{в}}}{p} \right) \frac{1}{1 + \frac{2\gamma_{\text{к}}}{pR}}, \quad (4.5)$$

где H – средняя глубина поры; $p_{\text{в}}$ – начальное давление воздуха в порах; p – давление при запрессовке; R – средний радиус поры.

Механическая обработка поверхностей с целью придания им шероховатости приводит к повышению адгезионной прочности соединения, если клей полностью заполняет образовавшиеся поры. Увеличение шероховатости поверхности, краевой угол смачивания которой клеем превышает 90° , не дает желаемого результата, т. к. капиллярное давление имеет в этом случае отрицательное значение, и клей не заполняет поры. Повышение адгезионной прочности соединения при механической обработке гетерофазных материалов (например стеклопластиков) может быть связано с выходом на поверхность более полярной фазы (когезионная прочность последней также выше, чем у связующего).

Адгезионная прочность соединения сильно зависит и от ряда других факторов. Так, даже лучший клей не образует прочного соединения, если поверхности покрыты веществами с низкой поверхностной энергией или недостаточной когезионной прочностью (жирами, пластификаторами, непрореагировавшими мономерами). Немалое влияние на склеивание оказывает микроструктура поверхности соединяемых материалов, например аморфные неориентированные термопласты склеиваются легче, чем частично кристаллические.

Происходящая при отверждении и (или) охлаждении клеевой прослойки соответственно химическая и (или) термическая усадка полимерной основы клея обуславливает возникновение в клеевом шве остаточных напряжений. Следствие этого – снижение адгезионного взаимодействия и когезионной прочности прослойки. Под действием остаточных напряжений в клеевой прослойке и на границе ее контакта с соединяемыми материалами могут образоваться трещины и полости, которые становятся центрами концентрации напряжений, снижающих механические свойства соединения. Значительные усадки наблюдаются в случае склеивания композиций на основе мономеров или олигомеров (полиэфирных смол, олигоэфиракрилатов, феноло- или мочевино-формальдегидных смол и др.).

При использовании клеев на основе линейных полимеров (например поливинилацеталей), макромолекулы которых обладают высокой гибкостью, большая усадка не вызывает значительных остаточных

напряжений вследствие их релаксации. В общем случае с изменением степени отверждения меняются и релаксационные характеристики клеевой прослойки. Чем выше концентрация напряжений в клеевом шве, тем больше роль релаксационных процессов; поэтому прочность соединения может достигать наибольшего значения при степени отверждения ниже максимальной. Оптимальными свойствами характеризуется клеевая прослойка, которая имеет не только высокую прочность, но и достаточную эластичность, обуславливающую равномерное распределение напряжений.

При выборе клея (см. таблицу) учитывают прежде всего химическую природу соединяемых материалов, а также условия работы клеевого соединения, конструктивные особенности изделия и требования к технологическим свойствам клея. Как правило, рекомендуется использовать клеи на той же (или близкой по составу) основе, что и у материалов. Вместе с тем склеивание может быть осуществлено и универсальными (пригодными для различных материалов) клеями, например эпоксидными, полиуретановыми, полиакриловыми.

Для склеивания отвержденных реактопластов рекомендуются, главным образом, термореактивные клеи. При правильно подобранном клее прочность соединения определяется прочностью склеиваемых материалов. Термопласты по способности склеиваться могут быть разделены на три группы (см. таблицу). К легко склеиваемым материалам относят термопласты, соединение которых возможно без специальной подготовки поверхностей. Условно легко склеиваемые – требуют их несложной подготовки; трудно склеиваемые – сложной подготовки поверхностей или применения специальных клеев, пригодных лишь для пластмасс определенного типа. Для склеивания резин используют, главным образом, резиновые клеи.

Таблица

Клеи, рекомендуемые для склеивания пластмасс

Тип пластмассы	Условные номера клеев*
Реактопласты	
Фенопласты**	1, 3, 6–8
То же***	2, 4, 5, 13, 16, 17
Пластмассы на основе	
– эпоксидных смол	1, 2–4, 6–9, 10, 13
– полиэфирных смол	6–9, 11, 12, 17
– кремнийорганических смол	2, 4, 5, 13, 16
– полиимидов	5, 14–16

Тип пластмассы	Условные номера клеев*
Легко склеиваемые термопласты	
Полиакрилаты	3, 7, 10, 17, 19
Поливинилхлорид непластифицированный или с низким содержанием пластификатора	8–11, 18, 20, 23
Полистирол и сополимеры стирола	3, 9–11, 19–21, 23
Поликарбонат	2, 3, 11, 23
Условно легко склеиваемые термопласты	
Поливинилхлорид пластифицированный	3, 10, 12, 22, 24–26
Полиэтилентерефталат	8, 30
То же****	3, 10, 23, 26
Пентапласт	3, 6, 10, 11
Трудно склеиваемые термопласты	
Полиэтилен	3, 9, 10, 22, 28, 29
Полипропилен	3, 7, 10, 22, 23
Фторопласты	2, 3, 5, 8, 20, 23
Полиформальдегид	2, 3, 6, 11
Полиамиды	3, 10, 17, 20, 26, 27

* 1 – феноло-поливинилацетальный; 2 – феноло-каучуковый; 3 – полиуретановый; 4 – эпоксидно-фенольный; 5 – кремнийорганический; 6 – эпоксидно-полисульфидный; 7 – эпоксидно-полиамидный; 8 – полиакриловый; 9 – поливинилацетатный; 10 – полихлоропреновый; 11 – полиэфирный; 12 – полиэфирно-полиизоцианатный; 13 – эпоксидно-кремнийорганический; 14 – полиимидный; 15 – полибензимидазольный; 16 – эпоксидный (на основе циклических смол); 17 – феноло-формальдегидный; 18 – перхлорвиниловый; 19 – цианакрилатный; 20 – резиновый (на основе бутадиен-нитрильного каучука); 21 – полисульфидный; 22 – полиизоцианатный; 23 – эпоксидный; 24 – на основе сополимера винилацетата с винилхлоридом; 25 – на основе сополимера винилиденхлорида с акрилонитрилом; 26 – на основе сополимера винилацетата, винилхлорида и эфира малеиновой кислоты; 27 – метилполлиамидный; 28 – резиновый (на основе композиции полибутадиена или полихлоропрена с полиизоцианатами); 29 – на основе сополимера этилена с винилацетатом; 30 – на основе сополиэфиров терефталевой и себациновой кислот и этиленгликоля.

** Для соединений, эксплуатируемых при температуре до 125°C.

*** Для соединений, эксплуатируемых при температуре до 300°C.

**** Требуется обработка склеиваемых поверхностей химическими реагентами.

4.3. Пропитка

Пропитка – процесс, при котором жидкий состав на основе полимерного связующего проникает в капилляры и поры материала. Пропитка – промежуточная стадия в общем технологическом процессе получе-

ния многих полимерных материалов или изделий волокнита, гетинакса, древесно-слоистых пластиков, искусственной кожи, нетканых материалов, стеклопластиков. Для пропитки используют растворы, дисперсии и расплавы термопластов и реактопластов, дисперсии (латексы) и растворы каучуков, а также некоторые изомеры, например стирол или метилметакрилат, полимеризующиеся на последующих стадиях технологического процесса. Для уменьшения набухания некоторых наполнителей в пропиточном составе в него вводят разбавители, например спирты. С целью улучшения смачиваемости наполнителя пропиточным составом применяют поверхностно-активные вещества, которые могут быть введены в состав или наполнитель при его получении. Составы на основе реактопластов содержат отвердители, составы на основе латексов каучуков – вулканизирующие агенты и другие ингредиенты латексных смесей.

Качество пропитки зависит от содержания связующего в пропиточном составе, глубины проникновения связующего и равномерности его распределения в наполнителе. Важное значение имеет также место отложения связующего (внутри волокон, на их поверхности, в межволоконном или в межнитяном пространстве). Например, при производстве электротехнических, конструкционных и декоративных слоистых пластиков необходимо, чтобы связующим были заполнены все пустоты, а при пропитке ткани для искусственной кожи заполнение пор должно быть небольшим, т. к. в противном случае не будут обеспечены необходимые паропроницаемость материала и газообмен.

Для лучшей пропитки и повышения ее скорости применяют низковязкие составы, проводят пропитку под давлением. Наиболее эффективный путь снижения вязкости – нагревание состава до температуры, зависящей от его вида и природы связующего. Например, температура расплава термопласта не должна быть выше температуры, при которой может начаться деструкция полимера, а температура состава на основе реактопласта – выше температуры, при которой возможно его отверждение. Выбор температуры при пропитке растворами определяется летучестью растворителя, при пропитке латексами каучуков – возможностью дестабилизации системы.

Для ликвидации воздушных пробок и регулирования количества связующего в наполнителе применяют отжимные устройства, ведут пропитку под вакуумом или при избыточном давлении. В случае пропитки дисперсиями частицам дисперсной фазы иногда сообщают электрический заряд, противоположный заряду наполнителя, благодаря чему достигается более прочное его сцепление со связующим.

5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ [1, 6, 11]

Наука о транспортных явлениях рассматривает перенос массы, количества движения и энергии. Она включает в себя те теоретические правила, с помощью которых решаются задачи, связанные с течением жидкостей, теплопереносом в многокомпонентных средах. Многие процессы переработки включают в себя транспортные процессы. Их рассмотрение подчинено единому подходу, заключающемуся в том, что явления переноса обычно возникают одновременно с приложением напряжений в процессах переработки полимеров. Например, плавление (теплоперенос) и прессование (течение жидкости) часто происходят одновременно. Более того, из-за высокой вязкости полимерных расплавов их течение в перерабатывающих машинах носит неизотермический характер, что приводит к необходимости при решении задач, связанных с этими течениями, учитывать одновременно и теплоперенос. Наконец, на некоторых стадиях переработки, например таких, которые включают в себя введение определенных добавок, одновременно имеют место все три вида переноса (массы, количества движения и тепла).

Ниже приводятся основные соотношения теории переноса – законы сохранения массы, количества движения и энергии.

5.1. Уравнения сохранения

Поскольку перенос массы, количества движения и энергии происходит из одной части среды в другую, важно правильно проследить пути их количественного изменения. Это можно сделать с помощью «уравнений баланса», которые представляют собой математическую запись физических законов сохранения массы, количества движения и энергии.

Уравнения баланса – универсальные физические законы, одинаково применимые ко всем средам: твердым и жидким, неподвижным и движущимся. Эти уравнения могут быть сформулированы как для любого выделенного макроскопического объема (например для объема экструдера), так и в дифференциальной (пространственной) форме для каждой точки среды. В последнем случае баланс массы, количества движения и энергии сохраняется во всем пространстве, а их интенсивности – плотность, удельное количество движения и удельная энергия – изменяются.

В уравнении баланса среда считается сплошной и ее молекулярная природа игнорируется. Иначе говоря, предполагается, что математические точки, по которым устанавливается уравнение баланса, «достаточно велики», чтобы характеризовать объемные свойства, усредненные по большому числу молекул, так что между этими точками нет разрывов. Кроме того, предполагается, что среда локально равновесна. Это значит, что, хотя процессы переноса могут быть быстрыми и необратимыми и, таким образом, далекими от термодинамического равновесия, гипотеза локального равновесия допускает, что локально (на молекулярном уровне) равновесие устанавливается очень быстро.

Простейшее из уравнений баланса – *уравнение неразрывности*, выражающее закон сохранения массы. Рассмотрим область пространства, например, в декартовых координатах x, y, z (или x_1, x_2, x_3 , а в общем – x_i где $i = 1, 2, 3$), через которую со скоростью $v(x_i, t)$ протекает однородная жидкость плотностью $\rho(x_i, t)$. Принцип сохранения массы в фиксированном объеме пространства ($\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$) (рис. 5.1) может быть записан в следующем виде:

$$\{\text{Скорость накопления массы в } \Delta V\} = \{\text{Скорость подвода массы в } \Delta V\} + \{\text{Скорость отвода массы из } \Delta V\}. \quad (5.1)$$

Если внутри объема плотность ρ , то скорость накопления массы $\Delta V \partial \rho / \partial t$. Это выражение равно алгебраической сумме потоков массы (ρv_i) , входящих и выходящих через шесть граней куба на рис. 5.1. В результате

$$\begin{aligned} \frac{\Delta x \Delta y \Delta z \partial \rho}{\partial t} = & \Delta y \Delta z (\rho v_x - \rho v_{x+\Delta x}) + \\ & + \Delta x \Delta z (\rho v_y - \rho v_{y+\Delta y}) + \Delta x \Delta y (\rho v_z - \rho v_{z+\Delta z}). \end{aligned} \quad (5.2)$$

Каждая скобка в правой части уравнения (5.2) представляет собой чистый приток массы через три главные плоскости куба.

Разделим обе части уравнения на ΔV ; при условии, что размеры куба будут стремиться к нулю, в пределе получим

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \left(\frac{\partial}{\partial x} (\rho v_x) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho v_y) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z) \right). \quad (5.3)$$

После преобразования правой части следует:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \left(v_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho}{\partial y} + v_z \frac{\partial \rho}{\partial z} \right) = - \rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right). \quad (5.4)$$

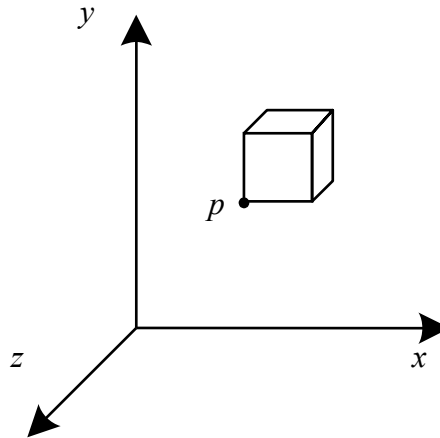


Рис. 5.1. Фиксированный элемент объема в декартовой системе координат, относительно которого рассматривается принцип сохранения массы

Оба этих уравнения называют *уравнениями сохранения* (баланса) или *неразрывности*.

Другое доказательство уравнений баланса можно привести следующим образом. Рассмотрим замкнутый объем сплошной среды объемом V , ограниченный поверхностью S (рис. 5.2). Такой замкнутый объем произвольной формы называют «*контрольный объем*». Ориентация некоторого поверхностного элемента фиксируется единичным вектором внешней нормали n .

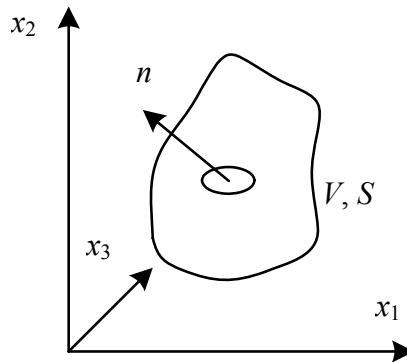


Рис. 5.2. «Контрольный объем», применительно к которому составляются уравнения равновесия

Уравнения баланса получаются приравниванием полного чистого притока через «замыкающую» поверхность и скорости изменения ве-

личины, для которой составляется уравнение внутри контрольного объема. Так, для изменения массы имеем

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = - \int_S (\rho v) dS. \quad (5.5)$$

Заметим, что ρv – поток массы, следовательно, ρv представляет собой компоненту массового потока в направлении, нормальном к элементу поверхности. Знак минус перед интегралом в правой части показывает, что рост плотности происходит тогда, когда масса втекает в объем (ρv положительно для течений, направленных из объема). Уравнение можно преобразовать к виду

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = - \int_V (\nabla \cdot \rho v) dV, \quad (5.6)$$

где ∇ – дифференциальный оператор, который в прямоугольной системе координат имеет вид

$$\nabla = \delta_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \delta_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + \delta_3 \frac{\partial}{\partial x_3},$$

где δ_i – единичные векторы.

Поскольку контрольный объем фиксирован в пространстве, полная производная по времени равна частной производной, и т. к. по определению объем не изменяется во времени, то

$$\int_V \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\nabla \cdot \rho v) \right) dV = 0. \quad (5.7)$$

Уравнение построено для произвольного объема, поэтому интеграл можно опустить. В результате получим уравнение

$$\frac{d\rho}{dt} + (\nabla \cdot \rho v) = 0. \quad (5.8)$$

5.2. Уравнение движения

Уравнение движения можно вывести, применяя второй закон движения Ньютона к частицам жидкости, содержащимся внутри произвольной замкнутой поверхности, которая движется вместе с жидкостью. Так как все частицы, содержащиеся внутри этой поверхности,

движутся с разными скоростями в разных направлениях (необходимо помнить, что V – скорость жидкости – является функцией времени и точки пространства), то элемент жидкости может расширяться, сжиматься или каким-нибудь образом изменять свою первоначальную форму. Однако граница элемента – контрольная поверхность – всегда содержит одну и ту же массу жидкости.

Согласно второму закону движения Ньютона скорость изменения количества движения элемента должна равняться сумме сил, действующих на него. Количество движения (отнесенное к единице объема) любой частицы есть вектор ρv , так что количество движения всех частиц, заключенных внутри контрольной поверхности, выражается зависимостью

$$\int_V (\rho v) dV, \quad (5.9)$$

а скорость изменения количества движения элемента жидкости равна

$$\frac{d}{dt} \int_V (\rho v) dV. \quad (5.10)$$

На элемент жидкости могут действовать два типа сил – поверхностные и внешние. **Внешние силы** – это силы, действующие на расстоянии, например гравитационные, электростатические и магнитные. **Поверхностные силы** возникают в результате непосредственного воздействия жидкости через границу. Например, гидростатическое давление действует нормально на любую поверхность, а течение вязкой жидкости, параллельное поверхности, порождает силу, действующую вдоль нее. Обозначая действующую на элемент равнодействующую внешних сил вектором G , а равнодействующую поверхностных сил – вектором F , уравнение движения можно записать в виде

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho v dV = F + G. \quad (5.11)$$

Если вектор G , зависящий только от пространственных координат, представляет собой внешнюю силу, приходящуюся на единицу массы, то равнодействующая внешних сил, действующих на элемент жидкости, представляется интегралом

$$G = \int_V \rho g dV. \quad (5.12)$$

Ранее было показано, что поверхностная сила (отнесенная к единице площади) в любой точке поверхности определяется величиной $(n \cdot \sigma)$, где n – единичный вектор внешней нормали, а σ – тензор напряжений в рассматриваемой точке. Следовательно, равнодействующая поверхностных сил, действующих на элемент жидкости, определяется интегралом

$$F = \int_S (n \cdot \sigma) dS. \quad (5.13)$$

С учетом предыдущих уравнений, уравнение движения принимает вид

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho v dV = \int_S (n \cdot \sigma) dS + \int_V \rho g dV. \quad (5.14)$$

Преобразуем его к виду

$$\int_V \left(\rho \frac{dv}{dt} - (\nabla \cdot \sigma) - \rho g \right) dV = 0, \quad (5.15)$$

откуда заключаем, что

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} = (\nabla \cdot \sigma) + \rho g \quad (5.16)$$

является одной из форм уравнения движения.

5.3. Уравнение энергии

Рассмотрим элемент жидкости, содержащийся внутри произвольной замкнутой поверхности, которая движется вместе с жидкостью. С термодинамической точки зрения элемент жидкости – замкнутая система. Из первого закона термодинамики следует, что скорость изменения энергии элемента жидкости должна быть равна сумме количества тепла, переданного ему в единицу времени, и работе в единицу времени, совершаемой над ним.

Общую энергию (отнесенную к единице массы) жидкости обозначим E , через Q и W – количество тепла и работу. Тогда математическая формулировка первого закона термодинамики имеет следующий вид:

$$\frac{d}{dt} \oint_V \rho E dV = \frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt}, \quad (5.17)$$

причем условимся считать Q положительным, если тепло передается системе, и W положительным, если работа совершается системой.

Общая энергия E равна сумме внутренней энергии U и кинетической E_k . В векторной форме кинетическая энергия (отнесенная к единице массы) определяется равенством

$$E_k = 0,5(v \cdot v), \quad (5.18)$$

следовательно уравнение принимает вид

$$\frac{d}{dt} \oint_V \rho U dV + \frac{d}{dt} \oint_V \frac{1}{2} \rho (v \cdot v) dV = \frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt}. \quad (5.19)$$

Если q представляет собой вектор теплового потока, то скорость (отнесенная к единице площади), с которой тепло расходуется через контрольную поверхность в какой-либо точке, равна $(n \cdot q)$, а общая скорость притока тепла через полную поверхность определяется интегралом

$$\frac{dQ}{dt} = - \oint_S (n \cdot q) dS. \quad (5.20)$$

Будем предполагать, что работу производят и внешние, и поверхностные силы. Внешняя сила (отнесенная к единице объема), действующая на любую частицу жидкости, содержащуюся внутри контрольной поверхности, равна ρg . Если скорость этой частицы v , то скорость, с которой совершается работа против внешней силы, равна $(v \cdot \rho g)$, а общая работа для всех частиц, заключенных внутри контрольной поверхности, представляется следующим интегралом:

$$\oint_V (v \cdot \rho g) dV. \quad (5.21)$$

Сила (приходящаяся на единицу площади), действующая в любой точке поверхности, равна $(n \cdot \sigma)$, а если скорость жидкости в этой точке v , то скорость, с которой совершается работа в этой точке, равна $v \cdot (n \cdot \sigma)$. Следовательно, скорость, с которой совершается работа поверхностных сил, действующих на общую поверхность S , определяется интегралом

$$\oint_S (v \cdot (n \cdot \sigma)) dS. \quad (5.22)$$

Легко показать, что

$$v \cdot (n \cdot \sigma) = n \cdot (\sigma \cdot v). \quad (5.23)$$

Следовательно, приведенный выше интеграл можно записать в виде

$$\oint_S n \cdot (\sigma \cdot v) dS, \quad (5.24)$$

и общая скорость, с которой совершается работа над системой, получаемая сложением уравнений, равна

$$-\frac{dW}{dt} = \oint_V (v \cdot \rho g) dV + \oint_S (n \cdot (\sigma \cdot v)) dS. \quad (5.25)$$

После подстановки уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \oint_V \rho U dV + \frac{d}{dt} \oint_V \frac{1}{2} \rho (v \cdot v) dV = \\ = - \oint_S (n \cdot q) dS + \oint_V (v \cdot \rho g) dV + \oint_S (n \cdot (\sigma \cdot v)) dS. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Применяя модифицированное правило Лейбница к левой части этого уравнения, а соответствующую форму теоремы о дивергенции – к поверхностному интегралу в правой части уравнения, получим, что

$$\oint_V \left(\rho \left(\frac{DU}{Dt} \right) + \rho v \left(\frac{Dv}{Dt} \right) + (\nabla \cdot q) - (v \cdot \rho g) - (\nabla \cdot (\sigma \cdot v)) \right) dV = 0. \quad (5.27)$$

Откуда заключаем, что

$$\rho \left(\frac{DU}{Dt} \right) + \rho v \left(\frac{Dv}{Dt} \right) = -(\nabla \cdot g) + (v \cdot \rho q) + (\nabla \cdot (\sigma \cdot v)). \quad (5.28)$$

Если уравнения движения умножить скалярно на v , то получим

$$\rho v \left(\frac{Dv}{Dt} \right) = (v \cdot (\nabla \cdot \sigma)) + (v \cdot \rho g). \quad (5.29)$$

С помощью данного уравнения можно привести предыдущее к виду, представленному ниже:

$$\rho \frac{DU}{Dt} = -(\nabla \cdot q) + (\nabla \cdot (\sigma \cdot v)) - (v \cdot (\nabla \cdot \sigma)). \quad (5.30)$$

С помощью тензора идентичности уравнение (5.30) преобразуется к виду

$$\rho \frac{DU}{Dt} = -(\nabla \cdot q) + \frac{\sigma}{\nabla v}. \quad (5.31)$$

Введя тензор напряжений $\tau = \sigma + P\delta$ (где P – гидростатическое давление, δ – единичный тензор) уравнение (5.31) можно записать как

$$\rho \left(\frac{DU}{Dt} \right) = -(\nabla \cdot q) + \frac{\tau}{\nabla v} - P(\nabla \cdot v). \quad (5.32)$$

Данное уравнение является уравнением энергии, выраженным через внутреннюю энергию U .

Если U является функцией состояния, зависящей только от переменных T и ρ , то полный дифференциал U равен:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_\rho dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \rho} \right)_T d\rho. \quad (5.33)$$

Введя обычные термодинамические обозначения, можно получить эквивалентную форму данного уравнения:

$$dU = c_v dT - \frac{1}{\rho^2} \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho - P \right) d\rho. \quad (5.34)$$

Если каждый член уравнения разделить на дифференциал dt , то получим уравнение, содержащее полные или вещественные производные от переменных:

$$\frac{DU}{Dt} = c_v \frac{DT}{Dt} - \frac{1}{\rho^2} \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho - P \right) \frac{D\rho}{Dt}. \quad (5.35)$$

Учитывая уравнение неразрывности

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho(\nabla \cdot v), \quad (5.36)$$

уравнение (5.36) можно привести к виду

$$\rho \left(\frac{DU}{Dt} \right) = \rho c_V \left(\frac{DT}{Dt} \right) + \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_p - P \right) (\nabla \cdot \mathbf{v}). \quad (5.37)$$

Подставляя уравнение (5.37) в (5.32), получим

$$\rho c_V \left(\frac{DT}{Dt} \right) = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_p (\nabla \cdot \mathbf{v}) + \frac{\tau}{\nabla v}, \quad (5.38)$$

которое является одной из наиболее часто используемых форм уравнения энергии.

5.4. Уравнение напряжения

Рассмотрим выражение для поверхностной силы вязкого сопротивления, приходящейся на единицу площади некоторой поверхности на площадке, произвольно ориентированной в пространстве. Пусть начало прямоугольной системы координат находится на этой площадке. Ориентация площадки по отношению к координатным осям определяется единичным вектором нормали \mathbf{n} , течение жидкости характеризуется вектором скорости \mathbf{v} .

На рисунке 5.3 показан элементарный тетраэдр, имеющий одну из поверхностей, перпендикулярную нормали и расположенную на расстоянии Δl от начала координат. Чтобы найти силу, действующую на эту поверхность, определим сумму сил, действующих на три другие стороны тетраэдра. В пределе, когда основание тетраэдра совместится с началом координат, т. е. станет в точку, можно использовать третий закон Ньютона, согласно которому сумма сил, действующих на грани параллельно координатным поверхностям, равна и противоположна по знаку силе, действующей на основание тетраэдра.

Пусть первая компонента силы действует в направлении x_1 . Тангенциальную силу (напряжение), отнесенную к единице площади, действующую на грань, перпендикулярную оси x_3 , обозначим σ_{31} . Здесь первый индекс указывает на ориентацию поверхности, к которой приложена сила, а второй – на направление, вдоль которого действует сила.

Далее необходимо установить, на какую грань тетраэдра действует σ_{31} . Это определяется введением вектора, действующего в направлении x_3 , ортогонального к рассматриваемой поверхности. Тогда σ_{31}

действует на ту грань, на которой находится вершина вектора. Напряжение σ_{31} действует на противоположную грань.

На рисунке 5.3 показаны три напряжения, которые вызваны силами, действующими в направлении x_1 . Сумма этих сил, обозначенная F_1 , определяется равенством

$$F_1 = -\Delta S_1 \sigma_{11} - \Delta S_2 \sigma_{21} - \Delta S_3 \sigma_{31}, \quad (5.39)$$

которое можно записать следующим образом:

$$F_1 = -\Delta S (n_1 \sigma_{11} + n_2 \sigma_{21} + n_3 \sigma_{31}) = -\Delta S \sum n_i \sigma_{i1}. \quad (5.40)$$

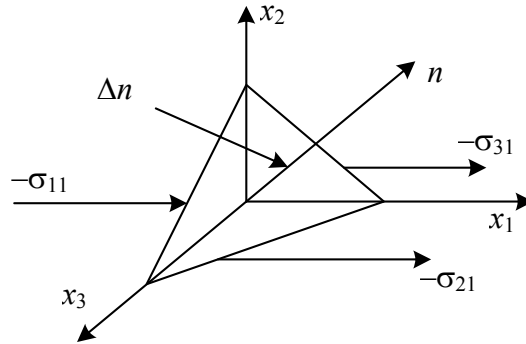


Рис. 5.3. Тетраэдр, используемый для определения x_1 – компоненты сил, действующих на поверхность, нормальную к вектору n

Подобные выражения имеют место и для F_2 и F_3 .

Вектор силы F , представленный в виде суммы своих компонент, выражается

$$F = \sum_i \delta_i F_i. \quad (5.41)$$

При подстановке выражения для этих компонент в уравнение (5.41) оно примет вид

$$F = -\Delta S \sum_i \delta_i \sum_j n_j \sigma_{ij}. \quad (5.42)$$

Обращаясь к уравнению для симметричного тензора напряжений, рассмотрим скалярное произведение вектора n и тензора σ :

$$(n \cdot \sigma) = \sum_i \delta_i \sum_j n_j \sigma_{ij}. \quad (5.43)$$

Из предыдущих формул ясно, что сила, приходящаяся на единицу площади, действующая в рассматриваемой точке на основании тетраэдра, может быть представлена выражением

$$\frac{F}{\Delta S} = -(n \cdot \sigma). \quad (5.44)$$

Величина σ называется тензором напряжения. В пределе, когда тетраэдр стягивается в точку, величина $(n \cdot \sigma)$ представляет собой силу, приходящуюся на единицу площади, действующую на единицу площади, на воображаемую поверхность, ориентация которой характеризуется единичным вектором нормали n . В матричной форме тензор σ записывается в виде

$$\sigma = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix}. \quad (5.45)$$

Для недиагональных компонент тензора имеет место соотношение

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}, \quad (5.46)$$

то есть σ – симметричный тензор.

5.5. Моделирование процессов переработки

Проектирование оборудования, оснастки, а также контроль, оптимизация, анализ нарушений режимов и другие задачи, характерные для производства, нужно решать путем моделирования с целью анализа влияния особенностей конструкций, параметров производства и свойств исходного сырья на процесс формования. Моделирование представляет собой имитацию реального перерабатывающего оборудования или процесса формования с помощью математических формул, в которых описание свойств сырья, относительной роли различных физических явлений и геометрии перерабатывающего оборудования всегда имеют приблизительный характер. Математическая модель является аппроксимацией реального явления.

В области переработки полимеров моделируемый процесс представляет собой процесс формования, состоящий из ряда сложных транспортных, физических, теплотехнических явлений, происходящих в оборудовании и оснастке, имеющих также сложную конфигурацию.

Математические модели процессов переработки могут содержать алгебраические уравнения, системы дифференциальных уравнений и частных производных и всевозможные комбинации различных типов уравнений и математических операций (часто в форме обширных программ для расчета на ЭВМ).

Количественное исследование моделей процессов переработки, которые являются объектами моделирования, называют *имитацией*. Но моделирование и имитация полезны и помимо количественного анализа процесса. Разрабатывая модель технологической линии, следует прежде всего ясно представить себе ее составляющие, что часто само по себе полезно. Кроме этого, такие имитации помогают лучше понять процесс, развивают научную и инженерную интуицию.

Используя математические модели, можно разобраться в задачах экстраполяции или масштабного моделирования, выделить влияние отдельных переменных, исследовать чувствительность и устойчивость технологического процесса. Прodelать все это для реального физического процесса часто трудно, дорого, а иногда и просто невозможно.

Построение математической модели заключается в объединении ряда различных уравнений, являющихся следствиями общих законов, таких как уравнение баланса, и в подборе соответствующих граничных условий так, чтобы взаимосвязи между функциями и параметрами модели соответствовали взаимосвязям между функциями и параметрами в реальном процессе. Моделирование комплексных процессов, таких как процессы полимерной технологии, проводят, расчленяя их на просто определяемые подсистемы. Затем строят математическую модель для каждой подсистемы, вводя соответствующие упрощающие предположения и используя известные общие закономерности. Из этих моделей составляют общую математическую модель процесса и проверяют ее экспериментально. Независимо от того, насколько она сложна, математическая модель будет мало полезна, если не будет в достаточной степени адекватна реальному процессу.

Существует несколько способов классификации математических моделей. В соответствии с природой процесса последний может быть детерминированным или стохастическим. В первом случае каждая переменная или параметр принимают некоторые определенные значения (или ряд значений) в зависимости от заданных условий. В случае стохастического процесса движение неопределенно, конкретное значение любой переменной указать нельзя и известно только ее наиболее ве-

роятное значение. Детерминированными являются модели, основанные на явлениях переноса (исключая случайные ошибки); модель распределения времени пребывания в смесителе – стохастическая.

Математические модели можно также классифицировать по математической основе, на которой они строятся. Так, существуют модели, основанные на явлениях переноса, эмпирические модели, основанные на экспериментально наблюдаемых зависимостях, и модели, основанные на балансе заполнения.

Далее, модель может быть классифицирована как установившаяся или неуставившаяся с фиксированным или распределенным параметром (относительно неизменным или изменяющимся в специальных координатах); модель может быть также линейной или нелинейной.

Таким образом, процессы полимерной технологии моделируют математическими моделями, которые детерминированы (поскольку это процессы); как правило, основаны на явлениях переноса; являются установившимися (непрерывные процессы, за исключением динамических моделей для контроля параметров процесса) или неуставившимися (циклические процессы); с распределенными параметрами (однако когда рассматривается разрушение в малом ограниченном элементе, применяют линейные модели с локализованным параметром, как правило, только в первом приближении).

6. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ [6, 7, 8, 9, 10]

6.1. Реология полимеров, ее главная задача и основные понятия

Реология (от греч. «*рео*» – теку и «*логе*» – учение) – наука о течении. Реологией называют область физики, изучающую законы деформации тел под воздействием внешних сил. В реологии полимеров ставится задача получить такие уравнения, которые описывали бы вязкоупругие и высокоэластические свойства расплавов и растворов полимеров.

Важнейшие требования, которые предъявляются к реологическим законам, заключаются в том, чтобы они описывали (воспроизводили) реальное поведение материалов (принцип объективности), а также напряженное состояние как при сдвиге, так и при растяжении. Они должны быть сформулированы таким образом, чтобы их можно было использовать для описания трехмерных (стационарных и нестационарных) процессов деформации при различной геометрии деформируемого тела. Наконец, должен обеспечиваться принцип инвариантности. Процессы, протекающие в материалах, не должны зависеть от выбранной системы координат. По принципу изотропности в реологических законах должны найти отражение свойства вещества.

Деформация. Деформация может быть определена как изменение расстояний между различными точками или частицами тела без нарушения его сплошности. Реальные тела дискретны, т. е. состоят из отдельных частиц, связанных между собой силами взаимодействия, поэтому нарушение сплошности дискретного тела можно определить как такое увеличение расстояний между большими группами частиц, при котором указанные силы взаимодействия уменьшаются и не могут уравновесить внешние силы. Таким образом, понятие «сплошность» или «непрерывность» по отношению к реальным телам условно. Представление о деформации как об изменении расстояний между частицами является неполным, т. к. смещения частиц дискретного тела относительно друг друга могут происходить и в результате теплового движения или диффузии, не связанных с деформацией. Следовательно, приведенное определение деформации может быть отнесено лишь к некоторому абстрактному сплошному

телу (сплошной среде), вещество которого заполняет непрерывно занимаемую им область пространства.

Деформацию тела называют однородной, если координаты частиц деформированного тела (в неподвижной прямоугольной Декартовой системе координат) связаны линейным уравнением с их исходными координатами, т. е.

$$X_i = \sum_{j=1}^3 (X_{ij} a_{ij} + b_i), \quad (6.1)$$

где X_i – координата произвольной частицы деформируемого тела; X_{ij} – координата той же частицы тела в недеформированном состоянии; a_{ij} , b_i – постоянные коэффициенты, не зависящие от X_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$).

Для количественного определения однородной деформации должны быть известны девять величин ε_{jR} , называемых компонентами тензора деформации, из них только шесть – независимые, т. к. $\varepsilon_{jR} = \varepsilon_{Rj}$. Упорядоченный набор величин ε_{jR} представляет собой тензор деформации. В частных случаях, когда на относительные перемещения частиц тела наложены жесткие условия, деформация может быть определена полностью одним числом. К таким случаям относятся следующие.

1. Изотропное расширение (сжатие). В этом случае относительное изменение расстояния между любыми двумя частицами в результате деформации одинаково. Наиболее распространенной мерой такой деформации служит относительная объемная деформация R_v , определяемая следующим соотношением:

$$R_v = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (6.2)$$

где V и V_0 – объемы тела после деформации и до нее.

2. Простой сдвиг. В этом случае перемещения всех точек тела (частиц) относительно некоторой плоскости Q , фиксированной в теле, параллельны друг другу и плоскости Q , а величины перемещений прямо пропорциональны расстоянию от точек до этой плоскости. По отношению к неподвижной системе отсчета эта плоскость может перемещаться (вместе со связанными с ней точками тела). Пример деформации простого сдвига приведен на рис. 6.1.

Векторы перемещения \vec{u} (относительно плоскости x_1ox_3) всех точек тела, имевшего в исходном положении форму куба (штриховые линии),

параллельны оси ox_1 и пропорциональны расстоянию h от этих точек до плоскости x_1ox_3 , играющей в данном случае роль плоскости Q .

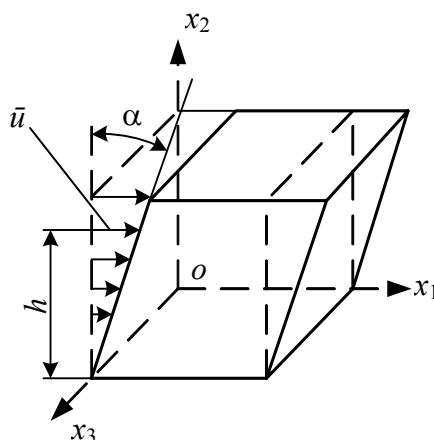


Рис. 6.1. Схема перемещения частиц тела при простом сдвиге

Линии перемещения точек (относительно плоскости Q) называют линиями сдвига. Плоскости, содержащие точки, которые одинаково смещены относительно плоскости Q , называют плоскостями сдвига. При простом сдвиге объем тела не изменяется. Мерой деформации простого сдвига служит «величина сдвига», или «деформация сдвига»:

$$\gamma = \frac{U}{h} = \operatorname{tg} \alpha, \quad (6.3)$$

где α – угол поворота (в результате деформации) некоторой плоскости, нормальной к линиям сдвига в исходном состоянии тела.

При малых смещениях ($U \rightarrow 0$) $\gamma = \alpha$.

3. Простое удлинение несжимаемого материала (т. е. материала, объем которого не изменяется при деформации). Этот вид деформации характерен для средней части длинных стержней при их растяжении силами, приложенными к концам. Под действием растягивающих сил стержень удлиняется, его поперечные размеры уменьшаются. Относительное изменение поперечных размеров вследствие осевой симметрии условий деформации одинаково во всех направлениях (в плоскости поперечного сечения).

Соотношение между изменением продольных и поперечных размеров находят из условия постоянства объема рассматриваемой части тела. Поэтому деформация может быть полностью определена одной

характеристикой, называемой относительным удлинением. Наиболее распространенные меры относительного удлинения:

1) мера Коши

$$\varepsilon_K = \frac{l - l_0}{l_0} = \lambda - 1, \quad (6.4)$$

2) мера Генки

$$\varepsilon_H = \ln \lambda, \quad (6.5)$$

где l – расстояние между двумя частицами деформированного тела, расположенными на линии действия растягивающей силы; l_0 – расстояние между теми же частицами тела в исходном состоянии.

$$\lambda = \frac{l}{l_0}. \quad (6.6)$$

Напряжение. Взаимодействие (механическое) какого-либо тела с окружающей его средой может быть представлено как действие внешних сил на рассматриваемое тело. Эти силы можно подразделить на объемные (массовые) и поверхностные. Объемные силы (например силы тяжести, инерции) действуют непосредственно на каждую частицу тела. Поверхностные внешние силы – только на частицы тела, находящиеся в местах контакта его с окружающими телами. Совокупность всех внешних тел представляет уравновешенную систему сил.

Выделим на поверхности рассматриваемого объема некоторую площадку ΔS , характеризуемую направлением нормали к ней, определяемым единичным вектором n (рис. 6.2). Его считают положительным, если он направлен от выделенного объема. На площадке ΔS действует сила ΔF . Величина $\sigma = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} (\Delta F / \Delta S)$ характеризует напряжение

поверхностной силы в точке, принадлежащей указанной площадке ΔS . Величина вектора σ зависит от положения данной точки в теле и от направления вектора n . Поэтому чтобы описать условия нагружения в точке, необходимо знать зависимость вектора σ от ориентации площадки, от положения точки в пространстве.

Основной задачей реологии является установление количественной связи между деформациями и напряжениями, возникающими под действием внешних сил в различных точках деформируемого тела.

Деформации, обусловленные другими причинами (например термическими напряжениями), реология не рассматривает. Поскольку напряженное и деформированное состояния в различных точках тела определяются соответствующими тензорами, количественно связь между деформациями и напряжениями в общем виде может быть выражена функцией вида

$$f(\varepsilon_{ij}, \sigma_{Rl}), \quad (6.7)$$

где ε_{ij} , σ_{Rl} – тензоры деформаций и напряжений.

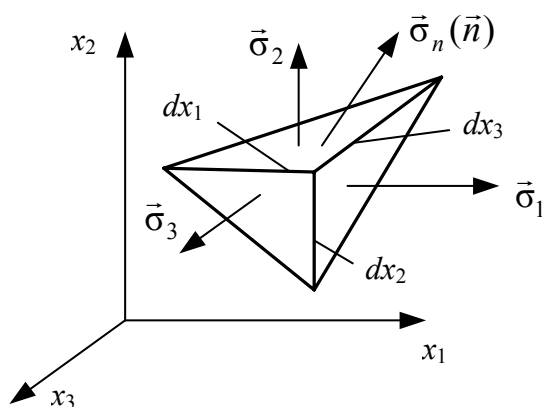


Рис. 6.2. Схема действия напряжений по граням элементарного тетраэдра

Задача реологии сводится к определению для различных материалов (сред) вида реологического уравнения и его коэффициентов. Вид реологического уравнения и значения его модулей определяются свойствами материала, характеризующими его реакцию на возникающие в теле напряжения, и, наоборот, реологическое уравнение – это количественное выражение указанных свойств материала. Температура не является реологической переменной и может входить в функцию как параметр, влияющий на величину коэффициентов этого уравнения, а также определять границы применимости того или иного закона деформации.

Рассмотрим два физических понятия, связанных с деформацией среды и в наиболее общей форме выражающих сущность того, что при этом происходит. В общем можно представить себе два исхода в результате воздействия на материал, при котором внешние силы совершают некоторую работу. Во-первых, работа внешних сил может запасаться в среде, так что в единице объема среды накапливается

упругая энергия, выражаемая упругим потенциалом W . Во-вторых, работа внешних сил может необратимо рассеиваться (диссипироваться), что определяется интенсивностью диссипации D в единице объема среды, происходящей в единицу времени. Введение величин W и D позволяет классифицировать различные среды следующим образом. Если при деформации $W \neq 0$, а $D = 0$, то такая среда называется *упругой*. При ее деформировании диссипация внешней работы отсутствует, поскольку вся работа запасается в материале в виде упругого потенциала. Если $W = 0$, а $D \neq 0$, то такая среда называется *вязкой*. При ее деформировании вся внешняя работа диссипируется. Наконец, если $W \neq 0$ и $D \neq 0$, то такая среда называется *вязкоупругой*, и при ее деформировании какая-то часть внешней работы диссипируется, а остальная запасается в материале в виде упругого потенциала.

После прекращения действия внешних сил упругая среда под действием запасенной в ней упругой энергии претерпевает изменение формы, которое можно назвать упругим восстановлением. После снятия нагрузки вязкая среда остается в том состоянии, в котором она была в момент снятия нагрузки, т. к. не существует источников энергии, которые могли бы вызвать дальнейшую деформацию среды. Поэтому все деформации в вязкой среде – необратимые. После прекращения действия внешних сил в вязкоупругой среде происходит упругое восстановление и одновременно с этим диссипация накопленной в ней упругой энергии.

Если в процессе деформирования среды вся работа внешних сил диссипируется, что при этом $W = 0$, то это процесс течения в чистом виде. После прекращения действия внешних сил вся совершенная деформация оказывается необратимой и достигнутое состояние будет равновесным.

Различают вязкое и пластическое течения.

Вязкое течение происходит под действием любых напряжений, как бы малы они не были. Однако скорость деформации (течения) является однозначной возрастающей функцией действующего напряжения и при его исчезновении обращается в нуль. Идеальное тело, обладающее такой реакцией на приложенное напряжение, называют вязкой жидкостью, а соответствующее свойство – вязкостью.

Пластическое течение возникает только в том случае, когда приложенное напряжение достигает (по абсолютной величине) некоторого предела (предела текучести) и в процессе течения остается постоянным и равным этому пределу независимо от скорости течения.

Если напряжение по абсолютной величине меньше предела текучести, то деформации тела не происходит. Тело, обладающее описанной реакцией на приложенное напряжение, называют пластическим, а соответствующее свойство – пластичностью.

Вязкие жидкости по кривым течения (графикам зависимости скоростей деформации от напряжения) классифицируются на ньютоновские и неньютоновские.

Вязкой ньютоновской жидкостью называют тело, скорость деформации которого пропорциональна приложенному напряжению. Реологическое уравнение (закон Ньютона) для простого сдвига имеет вид

$$\tau = \eta_H \dot{\gamma}, \quad (6.8)$$

а для простого растяжения –

$$\sigma = \eta_T \dot{\epsilon}. \quad (6.9)$$

где η_H – коэффициент вязкости при сдвиге (вязкость ньютоновской жидкости); $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ – скорость сдвига; η_T – коэффициент вязкости Трутона (трутоновская вязкость); $\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$ – скорость продольного течения; t – время.

Закон Ньютона удовлетворительно описывает поведение многих низкомолекулярных жидкостей при сдвиге и продольном течении. Уравнение (6.8) описывает зависимость от скорости сдвига только касательного напряжения τ . Поведение ньютоновской жидкости при деформации наглядно иллюстрируется кривой течения. Кривая течения ньютоновской жидкости в данном случае представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат. Тангенс угла наклона прямой к оси $\dot{\gamma}$ пропорционален коэффициенту вязкости η_H (рис. 6.3).

Вязкопластичные среды (бингамовские жидкости). Кривая течения для этих жидкостей представляет прямую линию, пересекающую ось напряжения сдвига на расстоянии τ_T от ее начала (рис. 6.3). Напряжение текучести τ_T есть предел, превышение которого приводит к возникновению вязкого течения. Реологическое уравнение для бингамовских сред можно записать в следующем виде:

$$\begin{cases} \dot{\gamma} = f(\tau) = \tau - \tau_T \operatorname{sign} \tau, & \text{если } \tau > \tau_T; \\ \dot{\gamma} = f(\tau) = \tau - \tau_T \operatorname{sign} \tau = 0, & \text{если } \tau \leq \tau_T. \end{cases} \quad (6.10)$$

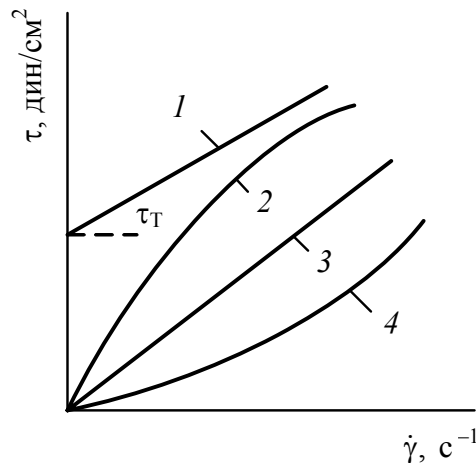


Рис. 6.3. Кривые течения различных жидкостей:

- 1 – бингамовская жидкость;
 2 – псевдопластичная;
 3 – ньютоновская; 4 – дилатантная

Объяснить поведение бингамовских сред можно, исходя из предположения о наличии у покоящейся жидкости пространственной структуры, причем достаточно жесткой, чтобы сопротивляться любому напряжению, не превосходящему по величине τ_T . Если напряжение превышает τ_T , то структура полностью разрушается и система ведет себя как обычная ньютоновская жидкость при напряжениях сдвига, равных $\tau - \tau_T \operatorname{sign} \tau$. Когда же напряжение сдвига становится меньше τ_T , структура снова восстанавливается.

Аномально-вязкие (неньютоновские) жидкости. Жидкости, течение которых описывается однозначной нелинейной зависимостью между напряжением и скоростью деформации, называют неньютоновскими.

В этом разделе проводится классификация неньютоновских жидкостей и рассматриваются различные эмпирические и теоретические уравнения, связывающие неньютоновскую вязкость η со скоростью сдвига (или с напряжением сдвига) в случае простого изотермического сдвига.

Реальные жидкости с нелинейной кривой течения можно разбить на три обширные группы:

1. Системы, в которых скорость сдвига в каждой точке зависит только от напряжения сдвига и не зависит от продолжительности действия внешней силы (жидкости, эффективная вязкость которых является функцией напряжения и скорости сдвига).

2. Системы, в которых скорость сдвига определяется не только напряжением сдвига, но также продолжительностью действия внешней силы (тиксотропные и реопектические системы). На свойства таких систем оказывает влияние предыстория жидкости.

3. Системы, обладающие вязкостными и эластическими свойствами, так называемые вязкоэластические или вязкоупругие жидкости.

Системы первого типа, свойства которых не зависят от времени воздействия напряжения, могут быть описаны реологическими уравнениями

$$\tau = F(\dot{\gamma}); \quad \dot{\gamma} = f(\tau), \quad (6.11)$$

где F и f – произвольные возрастающие функции скорости деформации и напряжения соответственно.

Те жидкости, для которых коэффициент вязкости η зависит только от мгновенного состояния сдвига, являются или псевдопластичными, или дилатантными. Однако ниже будет показано, что у псевдопластичных жидкостей η уменьшается с увеличением скорости сдвига $\dot{\gamma}$ или напряжения сдвига τ , а у дилатантных жидкостей η увеличивается с увеличением $\dot{\gamma}$ или τ . Жидкости, с которыми имеют дело при переработке полимеров (преимущественно расплавы полимеров), обычно являются псевдопластичными.

Вторая группа жидкостей обладает временной зависимостью вязкости. Если временные эффекты обратимы, то жидкость является или тиксотропной, или реопектической. Если жидкость тиксотропна, то при деформировании с постоянной скоростью сдвига она достигает состояния стационарного течения, в котором находится длительный период времени, причем вязкость η будет уменьшаться со временем, достигая в конце концов равновесного значения (при $t \rightarrow \infty$), соответствующего предельному напряжению сдвига. Для реопектических жидкостей η увеличивается, достигая в итоге равновесного значения.

Псевдопластичные жидкости не обнаруживают предела текучести; кривая их течения показывает, что значение отношения напряжения сдвига к скорости сдвига (кажущаяся вязкость η_k) постепенно уменьшается с ростом скорости сдвига:

$$\eta_k = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{F(\dot{\gamma})}{f(\tau)}. \quad (6.12)$$

Кривая течения становится линейной только при очень больших скоростях деформации сдвига.

6.2. Физические модели основных технологических процессов переработки полимеров

Простейшие модели идеальных тел

Идеально упругим линейным телом, или **моделью Гука**, называют идеальное тело (материал), деформация которого прямо пропорциональна приложенному напряжению. Применительно к частному случаю деформации простого удлинения реологическое уравнение этого тела (закон Гука) имеет следующий вид:

$$\sigma = \varepsilon E, \quad (6.13)$$

где σ – нормальное напряжение в направлении растягивающей силы; ε – относительное удлинение; E – модуль продольной упругости (модуль Юнга).

Применительно к деформации простого сдвига закон Гука записывают в виде

$$\tau = \gamma G, \quad (6.14)$$

где τ – напряжение сдвига; γ – деформация сдвига; G – модуль упругости при сдвиге (модуль сдвига).

Следует заметить, что последнее уравнение выражает только зависимость между деформацией γ и касательным напряжением τ . Однако при простом сдвиге могут возникать и нормальные напряжения, обусловленные конечным значением деформации сдвига или свойствами материала.

Закон Гука удовлетворительно описывает поведение многих кристаллических и аморфных твердых тел при малых деформациях, а также поведение жидкостей при изотропном расширении – сжатии:

$$p = k_v \theta, \quad (6.15)$$

где p – гидростатическое давление; k_v – коэффициент (модуль) объемного расширения; θ – относительное объемное расширение.

Поведение тела Гука под действием напряжений наглядно иллюстрируется «диаграммой нагружения», т. е. графиком зависимости между напряжением и деформацией (рис. 6.4, а).

График представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат; тангенс угла наклона α линии к оси ε пропорционален модулю упругости. Механическим аналогом (механической моделью)

тела Гука (рис. 6.4, б) может служить идеализированная пружина, жесткость которой пропорциональна E и G .

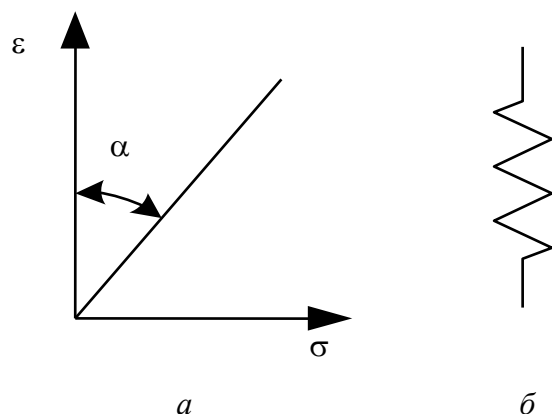


Рис. 6.4. Диаграмма нагружения (а) и механическая модель тела Гука (б)

Вязкой ньютоновской жидкостью называют тело, скорость деформации которого пропорциональна приложенному напряжению. Реологическое уравнение (закон Ньютона) записывают в форме:

– для простого сдвига

$$\tau = \dot{\gamma}\mu; \quad (6.16)$$

– для простого растяжения

$$\sigma = \dot{\varepsilon}\mu_T. \quad (6.17)$$

В данных выражениях $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ – скорость сдвига; μ – коэффициент вязкости при сдвиге; $\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt$ – скорость продольного течения; μ_T – коэффициент вязкости Трутона (при продольном течении); t – время.

Закон Ньютона удовлетворительно описывает поведение многих низкомолекулярных жидкостей при сдвиге и продольном течении. Уравнение (6.16) описывает зависимость от скорости сдвига только касательно напряжения τ . Однако при простом сдвиге могут возникать и нормальные напряжения, обусловленные течением (кроме составляющих изотропного давления), которые должны зависеть только от скорости сдвига. Обычно указанные нормальные напряжения в случае ньютоновской жидкости считают равными нулю. Поведение ньютоновской жидкости при деформации наглядно иллюстрируется кривой течения, т. е. графиком зависимости скорости деформации от напряжения. График представляет собой прямую линию, проходящую

через начало координат. Тангенс угла наклона линии к оси $\dot{\gamma}$ пропорционален коэффициенту вязкости μ (рис 6.5, *а*).

Наглядной механической моделью ньютоновой жидкости служит демпфер (рис. 6.5, *б*), состоящий из поршня (1), перемещающегося в цилиндре (2), который заполнен ньютоновской жидкостью. При перемещении поршня жидкость из одной полости цилиндра может перетекать через зазоры между поршнем и цилиндром в другую. При этом создается сопротивление перемещению поршня, пропорциональное его скорости. Скорость изменения расстояния l символизирует скорость деформации, а усилие τ – приложенное напряжение.

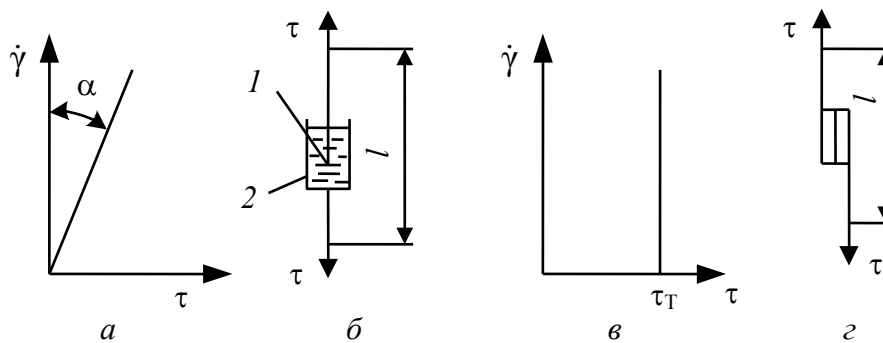


Рис. 6.5. Кривые течения (*а, в*) и механические модели (*б, г*) ньютоновской жидкости и пластического тела Сен-Венана

Пластическим телом Сен-Венана называют тело, деформация которого под действием приложенного напряжения отсутствует, если напряжение (по абсолютному значению) не достигает определенной величины, называемой пределом текучести. Процесс деформации происходит при постоянном напряжении, равным пределу текучести независимо от условий (например скорости деформации). В связи с этим нельзя установить соотношение между величиной или скоростью деформации и приложенным напряжением при течении. Можно определить лишь условие текучести (пластичности): $|\tau| < \tau_T$ – деформация отсутствует ($\dot{\gamma} = 0$), $|\tau| = \tau_T$ – происходит течение ($\dot{\gamma} \neq 0$), где τ_T – предел текучести при сдвиге.

Кривая течения тела Сен-Венана может быть представлена прямой линией, которая параллельна оси $\dot{\gamma}$ и проходит через точку τ_T оси τ , соответствующую пределу текучести (рис. 6.5, *в*). Механической моделью тела Сен-Венана служат две прижатые одна к другой пластины (рис. 6.5, *г*). Предполагают, что при относительном движении пластин в вертикальной плоскости под действием сил τ между

ними существует постоянная сила трения. Расстояние l не изменяется, если τ меньше этой силы трения.

Рассмотренные модели идеальных тел являются простейшими в том смысле, что каждое из них обладает лишь одним из указанных выше фундаментальных свойств. Кроме того, форма реологических уравнений тела Гука и ньютоновской жидкости также является простейшей.

Линейные модели вязкоупругих тел

Телом (моделью) Кельвина – Фойгта называют тело, сочетающее в себе свойства вязкости и упругости таким образом, что его деформация γ определяется напряжением τ , представляющим сумму двух составляющих, одна из составляющих выражается через деформацию γ по закону Гука, а другая – по закону Ньютона:

$$\tau = \tau_H + \tau_N, \quad (6.18)$$

где $\tau_H = \gamma G$ – составляющая напряжения, определяемая законом Гука; $\tau_N = \mu \dot{\gamma}$ – составляющая напряжения, определяемая законом Ньютона.

Механическая модель тела Кельвина – Фойгта приведена на рис. 6.6 (а).

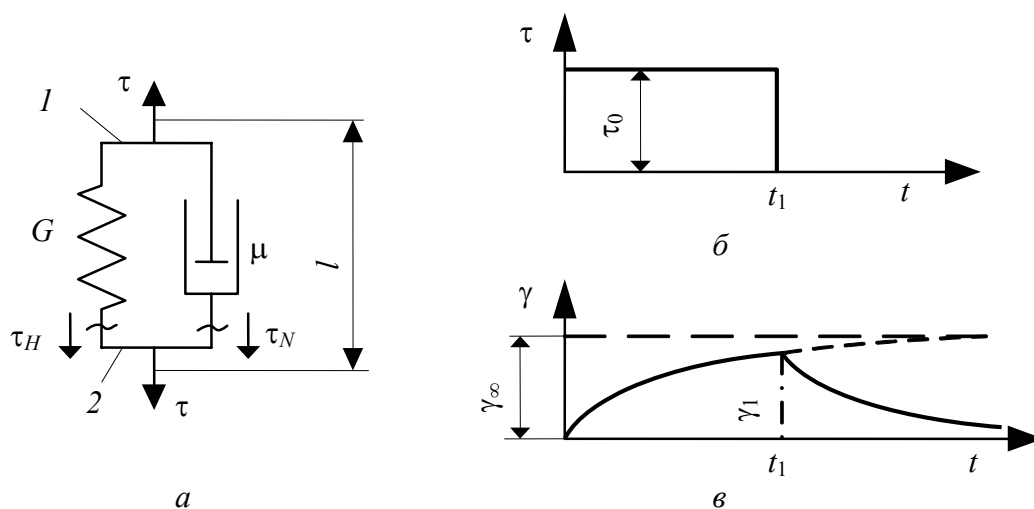


Рис. 6.6. Механическая модель тела Кельвина – Фойгта (а) и графики, отражающие развитие его деформации при постоянном напряжении (б, в)

Модель состоит из элемента Гука с модулем упругости G и элемента Ньютона с коэффициентом вязкости μ . Элементы соединены жесткими перекладинами (1 и 2), которые могут перемещаться по вертикали параллельно друг другу. Под действием силы τ меняется длина

l этой системы, причем изменение длины, символизирующее деформацию γ , одинаково относится к изменению длины как элемента Ньютона γ_N , так и элемента Гука γ_H , т. е. $\gamma = \gamma_N = \gamma_H$.

Реологическое уравнение тела Кельвина – Фойгта получают из уравнения (6.18) подставкой в него выражений для τ_N и τ_H :

$$\tau = G\gamma + \mu\dot{\gamma}.$$

Оно может быть также представлено в форме решения относительно γ :

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{\frac{t_0-t}{T_3}} + \frac{1}{\mu} e^{\frac{-t}{T_3}} \int_{t_0}^t \tau(x) e^{\frac{x}{T_3}} dx = \gamma_0 e^{\frac{t_0-t}{T_3}} + \frac{1}{\mu} \int_{t_0}^t \tau(x) e^{\frac{x-t}{T_3}} dx, \quad (6.19)$$

где t – время; γ_0 – деформация в момент времени $t = t_0$; $T_3 = \frac{\mu}{G}$ – время запаздывания; x – время (текущее значение).

Своеобразие реакции тела Кельвина – Фойгта на приложенное напряжение можно продемонстрировать на частном примере режима деформирования при $\tau = \text{const}$. В таком случае уравнение примет вид

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{\frac{t_0-t}{T_3}} + \frac{\tau(t_0)}{G} \left(1 - e^{\frac{t_0-t}{T_3}} \right). \quad (6.20)$$

Пусть в момент времени $t_0 = 0$ к недеформированному телу ($\gamma_0 = 0$) приложено напряжение τ_0 , которое затем остается постоянным и в момент времени t_1 снимается (рис. 6.6, б). Тогда согласно уравнению (6.20) при $\gamma_0 = 0$ и $t_0 = 0$ развитие деформации во времени описывается уравнением

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G} \left(1 - e^{\frac{-t}{T_3}} \right). \quad (6.21)$$

В момент времени t_1 деформация $\gamma(t) = \tau_0 / G (1 - e^{-t_1/T_3})$. Если напряжение τ_0 не снимают, то при $t \rightarrow \infty$ деформация $\gamma_\infty \rightarrow \tau_0 / G$ (рис. 6.5, в), т. е. к некоторому равновесному значению. В этом случае модуль G можно назвать равновесным модулем упругости.

Таким образом, тело Кельвина – Фойгта – это упругое твердое тело, но в отличие от тела Гука с запаздывающей по отношению к изменению напряжения деформацией. Такое явление называют упругим

последствием или запаздыванием (ретардацией) деформации. В момент времени $t = T_3$ деформация из уравнения $\gamma = \tau_0 / G(1 - e^{-1}) \sim 0,633\gamma_\infty$, т. е. время запаздывания T_3 соответствует времени, в течение которого деформация тела Кельвина – Фойгта под действием постоянного напряжения, приложенного к недеформированному телу, достигает 0,633 от ее равновесного значения. После снятия напряжения ($t > t_1$) деформация не исчезает сразу. Изменение деформации во времени при этом можно описать уравнением, подставив $\gamma_1 = \gamma_0$, $t_1 = t_0$, $\tau = 0$: $\gamma = \gamma_1 e^{(t_1 - t)/T_3}$. Следовательно, деформация равна нулю только при $t \rightarrow \infty$.

Тело (модель) Максвелла – это тело, сочетающее в себе свойства вязкости и упругости таким образом, что его деформация γ под действием приложенного напряжения τ равна сумме двух составляющих:

$$\gamma = \gamma_H + \gamma_N, \quad (6.22)$$

где $\gamma_H = \tau / G$ – составляющая деформации, определяемая законом Гука; γ_N – составляющая деформации, определяемая законом Ньютона.

Механическая модель тела Максвелла состоит из элемента Гука (рис. 6.7, а) с модулем упругости G и элемента Ньютона с коэффициентом вязкости μ , соединенных последовательно. На оба элемента действует одинаковая сила τ , т. е. $\tau = \tau_H = \tau_N$. Изменение длины l , символизирующее деформацию γ , равно сумме изменений элементов Гука l_H и Ньютона l_N , соответствующих составляющим деформации γ_H и γ_N . Под действием напряжения $\tau = \tau(t)$ в некоторый момент времени t деформация ньютоновского элемента равна:

$$\gamma_N(t) = \gamma_{N0} + \frac{1}{\mu} \int_{t_0}^t \tau(x) dx, \quad (6.23)$$

где γ_{N0} – деформация ньютоновского элемента при $t = t_0$.

Подставкой γ_H и γ_N получаем реологическое уравнение тела Максвелла, решенное относительно γ :

$$\gamma(t) = \frac{\tau(t)}{G} + \gamma_{N0} + \frac{1}{\mu} \int_{t_0}^t \tau(x) dx. \quad (6.24)$$

Дифференциальное реологическое уравнение тела Максвелла получим дифференцированием обеих частей уравнения (6.24) по t :

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{\dot{\tau}(t)}{G} + \frac{\tau(t)}{\mu}. \quad (6.25)$$

Реологическое уравнение, решенное относительно τ , получим интегрированием следующего уравнения:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{t_0-t}{T_p}} + G e^{\frac{-t}{T_p}} \int_{t_0}^t \dot{\gamma}(x) e^{\frac{x}{T_p}} dx = \tau_0 e^{\frac{t_0-t}{T_p}} + G \int_{t_0}^t \dot{\gamma}(x) e^{\frac{x-t}{T_p}} dx, \quad (6.26)$$

где τ_0 – напряжение в момент времени $t = t_0$; $T_p = \mu / G$ – время релаксации.

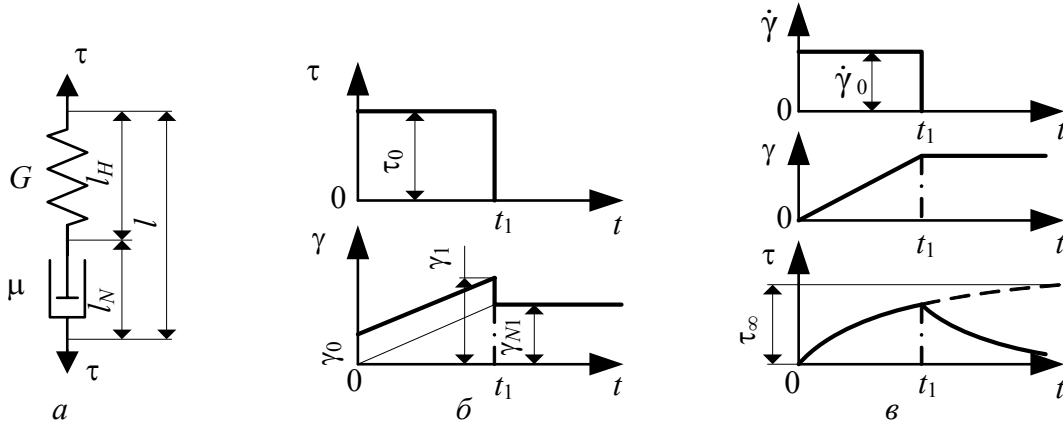


Рис. 6.7. Механическая модель тела Максвелла (а) и диаграммы $\tau - t$ и $\gamma - t$ при постоянных напряжениях (б) и скорости деформации (в)

Своеобразие реакции тела Максвелла на действующее напряжение можно продемонстрировать на расчетных примерах режимов деформирования при $\tau = \text{const}$ или $\dot{\gamma} = \text{const}$.

В первом случае уравнение (6.26) принимает следующий вид:

$$\gamma = \gamma_{N0} + \tau \left(\frac{1}{G} + \frac{t-t_0}{\mu} \right). \quad (6.27)$$

Пусть в момент времени $t_0 = 0$ к недеформированному телу ($\gamma_{N0} = 0$) приложено напряжение τ_0 , которое остается постоянным и снимается при $t = t_1$ (рис. 6.7, б). Тогда согласно последнему уравнению находим, что

$$\gamma(t) = \tau_0 \left(\frac{1}{G} + \frac{t}{\mu} \right). \quad (6.28)$$

Из этого уравнения следует, что в момент приложения нагрузки ($t_0 = 0$) деформация мгновенно достигает величины $\gamma_0 = \tau_0 / G$ (модуль G

может быть назван мгновенным модулем упругости), а затем неограниченно возрастает по линейному закону. Таким образом, тело Максвелла представляет собой жидкость, отличающуюся от ньютоновской наличием мгновенной деформации в момент приложения нагрузки. К моменту t_1 деформация достигает значения:

$$\gamma_1 = \frac{\tau_0}{G} + \frac{\tau_0 t_1}{\mu} = \gamma_0 + \gamma_{N1}. \quad (6.29)$$

После снятия напряжения ($t > t_1$) деформацию можно определить по уравнению (6.27), подставив $\gamma_{N1} = \gamma_{N0}$ и $\tau = 0$; при этом $\gamma = \gamma_{N1}$. Таким образом, деформация частично обратима.

Во втором случае, когда $\dot{\gamma} = \text{const}$, уравнение (6.29) после интегрирования имеет вид

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{t_0 - t}{T_p}} + \mu \dot{\gamma} \left(1 - e^{\frac{t_0 - t}{T_p}} \right). \quad (6.30)$$

Пусть в момент времени $t_0 = 0$ тело, в котором напряжения ранее отсутствовали ($\tau_0 = 0$; $\gamma_0 = 0$), начинает деформироваться с постоянной скоростью $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0$ (рис. 6.7, в) до момента времени t_1 , затем процесс деформации мгновенно прекращается ($\dot{\gamma} = 0$ при $t > t_1$). Изменение напряжения во времени при $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0$ определяем из уравнения (6.30) при подстановке в него значений $\tau_0 = 0$, $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0$:

$$\tau = \mu \dot{\gamma}_0 \left(1 - e^{\frac{-t}{T_p}} \right). \quad (6.31)$$

Из этого уравнения следует, что при постоянной скорости деформации напряжение не остается постоянным, как это происходит в случае ньютоновской жидкости, и достигает равновесного значения только через бесконечно большой промежуток времени после начала процесса деформации (рис. 6.7, в). К моменту времени t_1 напряжение достигает значения τ_1 . При $t > t_1$ скорость деформации принимает нулевое значение, а ее величина остается постоянной. В таком случае дальнейшее изменение напряжения во времени можно определить по уравнению $\tau = \tau_1 e^{(t_1 - t)/T_p}$ при $\tau_1 = \tau_0$, $t_1 = t_0$ и $\gamma = 0$, т. е. напряжение при постоянной деформации с течением времени уменьшается (участок $t > t_1$). Это явление называют релаксацией напряжений. При $t - t_1 = T_p$

(согласно последнему уравнению) начальное напряжение τ_1 уменьшается в $e = 2,72$ раза. Следовательно, время релаксации T_p соответствует времени, в течение которого начальное напряжение в теле Максвелла при постоянной деформации уменьшается в 2,72 раза. Величину T_p называют также периодом релаксации.

Обобщенная модель Кельвина – это тело, сочетающее в себе свойства вязкости и упругости таким образом, что его деформация γ под действием напряжения τ определяется как сумма n составляющих. Каждая из них выражается через напряжение так же, как деформация тела Кельвина – Фойгта. Если некоторая i -ая составляющая γ_i общей деформации γ согласно уравнению (6.19) имеет вид

$$\gamma_i = \gamma_{i0} e^{\frac{t_0-t}{T_{3i}}} + \frac{1}{\mu_i} \int_{t_0}^t \tau(x) e^{\frac{x-t}{T_{3i}}} dx, \quad (6.32)$$

то общая деформация выразится уравнением

$$\begin{aligned} \gamma &= \sum_{i=1}^n \left(\gamma_{i0} e^{\frac{t_0-t}{T_{3i}}} + \frac{1}{\mu_i} \int_{t_0}^t \tau(x) e^{\frac{x-t}{T_{3i}}} dx \right) = \\ &= \sum_{i=1}^n \gamma_{i0} e^{\frac{t_0-t}{T_{3i}}} + \int_{t_0}^t \tau(x) \sum_{i=1}^n \frac{1}{\mu_i} e^{\frac{x-t}{T_{3i}}} dx. \end{aligned} \quad (6.33)$$

Для описания всего процесса деформирования рассматриваемого тела уравнением (6.33) можно принять, что $t_0 = \infty$, тогда

$$\gamma = \int_{-\infty}^t \tau(x) \sum_{i=1}^n \frac{1}{\mu_i} e^{\frac{x-t}{T_{3i}}} dx. \quad (6.34)$$

Можно, кроме того, вместо x ввести новую переменную $\xi = t - x$. Тогда последнее уравнение примет следующий вид:

$$\gamma = \int_0^{\infty} \tau(t - \xi) \sum_{i=1}^n \frac{1}{\mu_i} e^{-\frac{\xi}{T_{3i}}} d\xi. \quad (6.35)$$

Выражение (6.33) – это реологическое уравнение обобщенной модели Кельвина.

Механическая модель обобщенного тела Кельвина приведена на рис. 6.8. Это тело при $G_i \neq 0$ и $\mu_i \neq 0$ является вязкоупругим твердым телом (т. е. имеет ограниченную деформацию под действием конечного

напряжения), но обладающим мгновенной упругостью. Однако можно принять, что такая модель содержит один или два «вырожденных» элемента Кельвина – Фойгта, для которых либо $\mu_i = 0$, либо $G_i = 0$. Если имеется только один вырожденный элемент, например первый, у которого $\mu_1 = 0$, то тело под действием мгновенно приложенного напряжения получает некоторую мгновенную деформацию, определяемую деформацией первого элемента. Если имеется только один вырожденный элемент, например второй, у которого $G_2 = 0$, то деформация тела под действием конечного напряжения неограниченно возрастает за счет деформации вырожденного второго элемента, т. е. тело является вязкоупругой жидкостью, не способной, однако, к мгновенной деформации. Если модель содержит два вырожденных элемента (первый и второй) при $\mu_1 = 0$ и $G_2 = 0$, то тело является вязкоупругой жидкостью, способной к мгновенной деформации. При наличии двух вырожденных элементов такого рода реологическое уравнение (6.33) должно быть представлено в виде

$$\gamma(t) = \gamma_{20} + \sum_{i=3}^n \gamma_{i0} e^{\frac{t_0-t}{T_{3i}}} + \frac{\tau(t)}{G_i} + \frac{1}{\mu_2} \int_{t_0}^t \tau(x) dx + \int_{t_0}^t \tau(x) \sum_{i=3}^n \frac{1}{\mu_i} e^{\frac{x-t}{T_{3i}}} dx. \quad (6.36)$$

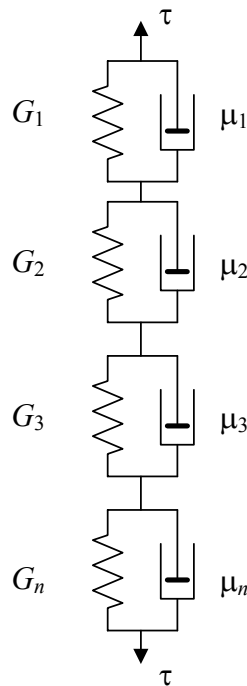


Рис. 6.8. Механическая модель обобщенного тела Кельвина

В частном случае, когда $\tau = \text{const}$ и все значения $\gamma_{i0} = 0$ (испытание на ползучесть), уравнение (6.36) после интегрирования (при $t_0 = 0$) примет следующий вид:

$$\frac{\gamma}{\tau_0} = J_1 + \frac{1}{\mu_2} + \sum_{i=3}^n J_i \left(1 - e^{-\frac{t}{T_{3i}}} \right) = J(t), \quad (6.37)$$

где $J = 1 / G_i$ – податливость отдельного элемента Гука.

Это выражение называют обобщенной функцией ползучести, или податливостью при ползучести. Слагаемое со знаком \sum называют функцией ползучести. Набор величин J_i , каждая из которых связана с соответствующим временем запаздывания, образует спектр времен запаздывания.

Обобщенная модель Максвелла – это тело, сочетающее в себе свойства вязкости и упругости таким образом, что деформация γ определяется напряжением τ , представляющим собой сумму n составляющих τ_i , каждая из которых выражается через деформацию γ .

Таким образом, если некоторая i -ая составляющая напряжения (см. уравнение 6.26)

$$\tau_i = \tau_{i0} e^{\frac{t_0 - t}{T_{pi}}} + G_i \int_{t_0}^t \dot{\gamma}(x) e^{\frac{x - t}{T_{pi}}} dx,$$

то общее напряжение

$$\tau = \sum_{i=1}^n \left(\tau_{i0} e^{\frac{t_0 - t}{T_{pi}}} + G_i \int_{t_0}^t \dot{\gamma}(x) e^{\frac{x - t}{T_{pi}}} dx \right) = \sum_{i=1}^n \tau_{i0} e^{\frac{t_0 - t}{T_{pi}}} + \int_{t_0}^t \dot{\gamma}(x) \sum_{i=1}^n G_i e^{\frac{x - t}{T_{pi}}} dx. \quad (6.38)$$

Это уравнение описывает весь процесс деформации, если все $\tau_{i0} = 0$ или если принять $t_0 = -\infty$.

Механическая модель обобщенного тела Максвелла приведена на рис. 6.9. Это тело при $G_i \neq \infty$ и $\mu_i \neq \infty$ является вязкоупругой жидкостью (под действием напряжения деформация неограниченно возрастает во времени), способной к мгновенным упругим деформациям. Можно предположить, что эта модель содержит один или два вырожденных элемента Максвелла, у каждого из которых либо $G_i = \infty$ либо $\mu_i = \infty$. Возможны следующие случаи.

1. Имеется только один вырожденный элемент, например первый ($\mu_1 = 0$). Тело, содержащее его, является вязкоупругим, способным

к некоторой мгновенной деформации. Оно эквивалентно обобщенному телу Кельвина с одним вырожденным элементом Кельвина – Фойгта при $\mu_1 = 0$ (μ_1 – вязкость элемента Кельвина – Фойгта).

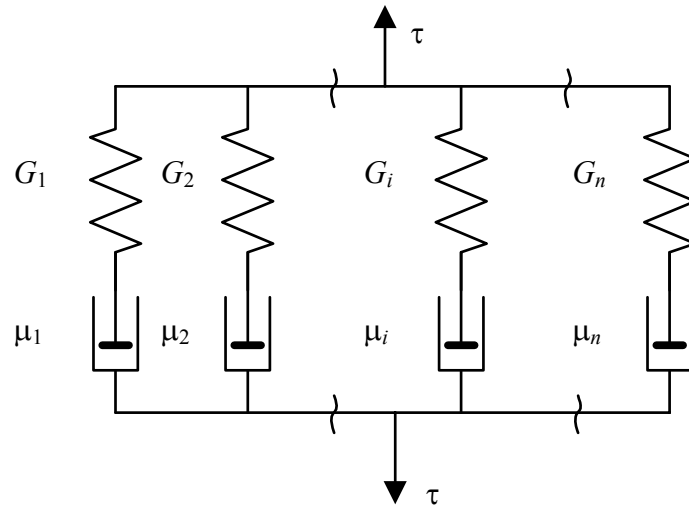


Рис. 6.9. Механическая модель обобщенного тела Максвелла

2. Имеется только один вырожденный элемент, например второй с $G_2 = \infty$. Тело, содержащее его, является вязкоупругой жидкостью, не способной к некоторой мгновенной деформации. Оно эквивалентно обобщенному телу Кельвина с одним вырожденным элементом Кельвина – Фойгта при $G_2 = 0$ (G_2 – модуль упругости Кельвина – Фойгта).

3. Имеется два вырожденных элемента: $\mu_1 = \infty$ и $G_2 = \infty$. Тело, содержащее их, является вязкоупругим твердым телом, не способным к мгновенной упругой деформации. Оно эквивалентно обобщенной модели Кельвина, не содержащей вырожденных элементов.

При наличии двух указанных вырожденных элементов уравнение (6.36) имеет следующий вид:

$$\tau(t) = \sum_{i=3}^n \tau_{i0} e^{\frac{t_0-t}{T_{pi}}} + G_1 \gamma(t) + \mu_2 \dot{\gamma}(t) + \int_{t_0}^t \dot{\gamma}(x) e^{\frac{x-t}{T_{pi}}} dx. \quad (6.39)$$

В частном случае, когда при $-\infty < t < t_0$ тело не подвергается деформации, в момент $t = t_0$ оно получает мгновенную деформацию $\gamma = \gamma_0$, а затем величина деформации остается неизменной, т. е. при $t > t_0$ скорость деформации $\dot{\gamma} = 0$ (этот режим деформирования используется при испытании на релаксацию), тогда $\tau_{i0} = \gamma_0 G_i$.

Общее напряжение τ в соответствии с уравнением (6.39) изменяется во времени:

$$\frac{\tau}{\gamma_0} = G_1 + \sum_{i=3}^n G_i e^{\frac{t_0-t}{T_{pi}}} = G(t). \quad (6.40)$$

Это выражение называют функцией релаксации или релаксационным модулем. Слагаемое со знаком \sum называют функцией релаксации. Совокупность величин G_i , каждая из которых связана с соответствующим временем релаксации T_{pi} , образует спектр времен релаксации.

Обобщенные модели Кельвина и Максвелла с точки зрения феноменологического описания поведения линейных вязкоупругих тел в процессе деформирования эквивалентны (при соответствующем подборе значений μ_i и G_i вырожденных элементов).

Непрерывные спектры времен запаздывания и релаксации. Если беспредельно увеличивать число элементов обобщенной модели Кельвина так, что разность между наиболее близкими значениями времени запаздывания будет беспредельно уменьшаться, то можно получить непрерывный спектр времени запаздывания. Для определения зависимости податливости $J(t)$ при непрерывном спектре времени запаздывания в уравнение (6.37) вместо J_i следует ввести дифференциал $dJ(T_3)$, т. к. при неограниченном увеличении числа элементов Кельвина – Фойгта в обобщенной модели вклад каждого из них в значение $J(t)$, определяемый величиной J_i , беспредельно уменьшается. Суммирование в таком случае заменяют интегрированием по всему диапазону времен запаздывания (т. е. от $T_3 = 0$ до $T_3 = \infty$). Удобно также дифференциал $dJ(T_3)$ заменить дифференциалом $F(T_3)dT_3$, где $F(T_3) = dJ(T_3)/dT_3$ – функция распределения податливости, соответствующая времени запаздывания T_3 .

С учетом сказанного выражение (6.37) в случае непрерывного спектра времен запаздывания представляют в виде

$$J(t) = J_1 + \frac{t}{\mu_2} + \int_0^{\infty} F(T_3) \left(1 - e^{\frac{-t}{T_3}} \right) dT_3. \quad (6.41)$$

Так как практически более удобна логарифмическая шкала времен запаздывания, то вместо $F(T_3)$ вводят функцию $L(\ln T_3) = T_3 F(T_3)$. Тогда последнее уравнение записывают в форме

$$J(t) = J_1 + \frac{t}{\mu_2} + \int_{-\infty}^{\infty} L(\ln T_3) \left(1 - e^{\frac{-t}{T_3}} \right) d \ln T_3. \quad (6.42)$$

Функцию распределения времен запаздывания L в таком случае называют непрерывным спектром времен запаздывания.

Если таким же образом беспредельно увеличивать число элементов обобщенной модели Максвелла (с одновременным уменьшением разности между ближайшими значениями времен релаксации), то получим непрерывный спектр времен релаксации. Аналогично вводим вместо G_i в уравнение (6.40) дифференциал $dG(T_p)$, а затем заменяем его дифференциалом $\bar{F}(T_p)dT_p$, где $\bar{F}(T_p) = dG(T_p)/dT_p$.

Выполнив интегрирование по всему диапазону времен релаксации (от $T_p = 0$ до $T_p = \infty$), находим, что $G(t) = G_1 + \int_0^{\infty} \bar{F}(T_p) e^{\frac{-t}{T_p}} dT_p$.

Для логарифмического масштаба времен релаксации так же, как и в случае спектра времен запаздывания, получим:

$$G(t) = G_1 + \int_{-\infty}^{\infty} H(\ln T_p) e^{\frac{-t}{T_p}} d \ln T_p, \quad (6.43)$$

где $H(\ln T_p) = T_p \bar{F}(T_p)$. Функцию распределения времен релаксации H называют непрерывным спектром времен релаксации.

Принцип суперпозиции Больцмана. Выше рассмотрена реакция линейных вязкоупругих тел, обладающих спектром времен запаздывания или релаксации, на мгновенно приложенное напряжение или мгновенно созданную деформацию, которые затем остаются постоянными, т. е. поведение вязкоупругих тел при испытаниях на ползучесть и релаксацию напряжений.

Деформация этих тел при произвольно меняющемся напряжении или напряжение при произвольно меняющейся деформации могут быть описаны соответственно через податливость, определяемую в испытаниях на ползучесть, или релаксационный модуль, определяемый при испытаниях на релаксацию, с помощью принципа суперпозиции Больцмана.

Применительно к реакции линейного вязкоупругого тела на приложенное напряжение этот принцип можно сформулировать следующим образом: деформация тела к моменту времени t , обусловленная различными ранее действовавшими нагрузками, равна сумме частных деформаций, которые можно было бы наблюдать в этот момент времени, если бы каждая из нагрузок действовала независимо [8].

Рассмотрим в качестве примера случай приложения двух различных нагрузок (напряжений) в разное время. Пусть (см. уравнение 6.37) податливость изменяется во времени:

$$\frac{\gamma(t)}{\tau_0} = J(t). \quad (6.44)$$

Пусть к недеформированному телу в момент $t = t_1$ приложено напряжение τ_1 , которое остается постоянным. Затем в момент $t = t_2$ прилагается дополнительное напряжение τ_2 , которое также остается постоянным (рис. 6.10, а). Согласно уравнению (6.44) деформация, обусловленная напряжением τ_1 , составляет (рис. 6.10, б): $\gamma_1(t) = \tau_1 J(t - t_1)$.

Аналогично для деформации $\gamma_2(t)$, обусловленной напряжением τ_2 , получим (рис. 6.10, в) $\gamma_2(t) = \tau_2 J(t - t_2)$.

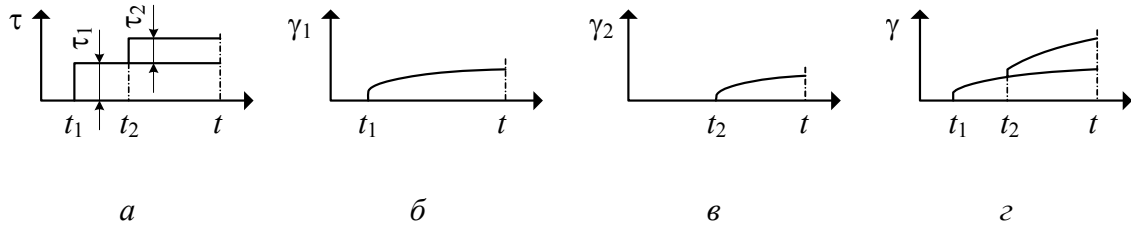


Рис. 6.10. Иллюстрация принципа суперпозиции Больцмана

В соответствии с принципом суперпозиции общая деформация к моменту времени t равна сумме γ_1 и γ_2 (рис. 6.10, г):

$$\gamma(t) = \tau_1 J(t - t_1) + \tau_2 J(t - t_2). \quad (6.45)$$

В случае большого числа приложенных в разное время постоянных нагрузок выражение для $\gamma(t)$ примет вид: $\gamma(t) = \sum_{t_i=t_0}^{t_i=t} \tau_i J(t - t_i)$.

При непрерывном изменении напряжения каждое бесконечно малое его изменение $d\tau$, произошедшее в момент времени x (причем $x < t$), создает некоторую часть деформации: $d\gamma(t) = d\tau(x)J(t - x)$, где x – время приложения элементарного напряжения $d\tau$.

Общую деформацию в момент времени t при непрерывно изменяющемся напряжении, в случае если в момент $t_0 = 0$ тело находится в естественном (недеформированном) состоянии и $\tau(0) = 0$, получаем интегрированием последнего уравнения:

$$\begin{aligned}\gamma(t) &= \int_{x=0}^{x=t} J(t-x) d\tau(x) = \left| \tau(x) J(t-x) \right| - \int_0^t \tau(x) \frac{dJ(t-x)}{dx} dx = \\ &= \tau(t) J(0) + \int_t^0 \tau(x) \frac{dJ(t-x)}{dx} dx.\end{aligned}\quad (6.46)$$

Если вместо x ввести переменную $s = t - x$, получим

$$\gamma(t) = \tau(t) J(0) + \int_0^t \tau(t-s) \frac{dJ(s)}{ds} ds. \quad (6.47)$$

Часто вместо $t_0 = 0$ принимают $t_0 = -\infty$, желая подчеркнуть, что учитывается весь процесс деформирования. В таком случае границы интегрирования в уравнениях (6.46) и (6.47) изменяются.

Уравнения, описывающие изменение напряжения в зависимости от деформации, которая изменяется во времени по произвольному закону, можно получить путем аналогичных рассуждений. Полагая, что $\tau(t)/\gamma_0 = G(t)$ – некоторая убывающая функция (см. уравнение 6.40) и что $\tau_i(t) = \gamma_i G(t - t_i)$, применяем принцип суперпозиции и находим

$$\tau(t) = \sum_{t_i=t_0}^{t_i=t} \gamma_i G(t - t_i).$$

Соответственно в случае непрерывного изменения деформации получим

$$\tau(t) = \gamma(t) G(0) + \int_t^0 \gamma(x) \frac{dG(t-x)}{dx} dx.$$

Если $x = t - s$, то

$$\tau(t) = \gamma(t) G(0) + \int_0^t \gamma(t-s) \frac{dG(s)}{ds} ds.$$

Модели вязкопластических тел

Тело Шведова – это тело, сочетающее в себе свойства упругости, вязкости и пластичности. Характер этого сочетания иллюстрирует механическая модель (рис. 6.11). Она состоит из элемента Гука с модулем упругости G_H и последовательно с ним соединенной системой, которая включает параллельно соединенные между собой элементы Сен-Венана с пределом текучести τ_T и Максвелла с модулем упругости G_M

и коэффициентом вязкости μ . Рассматривая эту систему под действием нагрузки τ , легко заметить, что деформация тела Шведова (в случае естественного исходного состояния) при $|\tau| \leq \tau_T$ происходит только за счет деформации элемента Гука, т. е. $\gamma = \tau / G_H$.

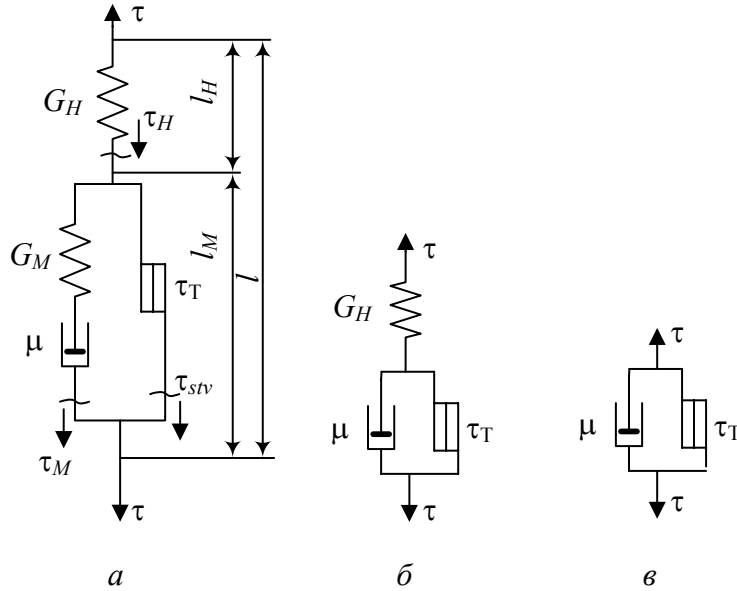


Рис. 6.11. Механические модели вязкопластических тел

Если же абсолютное значение τ превышает предел текучести ($|\tau| > \tau_T$), то, кроме деформации элемента Гука, происходит деформация элементов Максвелла и Сен-Венана. Для этого случая реологическое уравнение тела Шведова можно получить, изучив силы, действующие в элементах механической модели (рис. 6.11, *a*) и соответствующих деформаций.

Имеем следующие условия (согласно рис. 6.11, *a*):

$$\begin{aligned} \tau_H &= \tau; \quad \tau_M + \tau_{stv} = \tau; \\ \gamma_M &= \gamma_{stv}; \quad \gamma = \gamma_H + \gamma_M. \end{aligned} \quad (6.48)$$

В соответствии с законами деформации элементов Гука, Максвелла и Сен-Венана получим

$$\begin{aligned} \tau_{stv} &= \tau_T \operatorname{sign}(\tau_{stv}); \\ \gamma_H &= \frac{\tau}{G_H}; \end{aligned} \quad (6.49)$$

$$\gamma_M = \gamma_{N0} + \frac{\tau_M}{G_M} + \frac{1}{\mu} \int_0^t \tau_M(x) dx. \quad (6.49)$$

Решая совместно уравнения (6.48) и (6.49), находим выражение для общей деформации:

$$\begin{aligned} \gamma(t) = \gamma_{N0} + \frac{\tau(t)}{G_H} + \frac{\tau(t) - \tau_T \operatorname{sign}(\tau_{stv})}{G_M} + \\ + \frac{1}{\mu} \int_0^t (\tau(x) - \tau_T \operatorname{sign}(\tau_{stv})) dx. \end{aligned} \quad (6.50)$$

Дифференцируя это уравнение по t , получим реологическое уравнение тела Шведова в дифференциальной форме:

$$\dot{\gamma} = \dot{\tau} \left(\frac{1}{G_H} + \frac{1}{G_M} \right) + \frac{1}{\mu} (\tau - \tau_T \operatorname{sign}(\tau_{stv})). \quad (6.51)$$

В поведении этого тела под действием переменных нагрузок имеется некоторая неопределенность, т. к. знак члена $(\tau - \tau_T \operatorname{sign}(\tau_{stv}))$ зависит от предыстории деформирования. Под действием монотонно изменяющегося напряжения при деформировании из естественного состояния эта неопределенность исчезает, т. к. тогда

$$\tau_T \operatorname{sign}(\tau_{stv}) = \tau_T \operatorname{sign}(\tau).$$

Тело Бингама – это тело, сочетающее упругость, вязкость и пластичность. Характер этого сочетания иллюстрирует механическая модель, показанная на рис. 6.11 (б). Модель состоит из элемента Гука с модулем упругости G и последовательно соединенной с ним системой, включающей параллельно соединенные элементы Ньютона с коэффициентом вязкости μ и Сен-Венана с пределом текучести τ_T . Так же, как и тело Шведова, тело Бингама под действием напряжения τ , абсолютная величина которого меньше μ_T , имеет только упругую деформацию $\gamma = \tau / G$.

Поведение модели под действием напряжения $\tau > \tau_T$ также определяется уравнением, которое получаем из условий, что

$$\tau_H = \tau_N + \tau_{stv} = \tau; \quad \tau_{stv} = \tau_T \operatorname{sign}(\tau);$$

$$\gamma_N = \gamma_{stv}; \quad \gamma = \gamma_N + \gamma_H; \quad \gamma_H = \frac{\tau}{G};$$

$$\gamma_N = \gamma_{N0} + \frac{1}{\mu} \int_0^t \tau_N(x) dx.$$

Исключая из этой системы τ и γ с индексами, находим:

$$\gamma = \frac{\tau}{G} + \gamma_{N0} + \frac{1}{\mu} \int_0^t (\tau(x) - \tau_T \text{sign}(\tau)) dx. \quad (6.52)$$

Дифференцируя обе части этого уравнения по t , получим реологическое уравнение в дифференциальной форме модели Бингама:

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{1}{\mu} (\tau - \tau_T \text{sign}(\tau)). \quad (6.53)$$

Двухэлементная вязкопластическая модель – это тело, сочетающее свойства вязкости и пластичности (в технической литературе называют телом Шведова – Бингама). Эту модель часто используют для описания некоторых полимерных материалов. Механическая модель (рис. 6.11, в) состоит из параллельно соединенных элементов Ньютона с коэффициентом вязкости μ и Сен-Венана с пределом текучести τ_T . При $\tau \leq \tau_T$ это тело ведет себя как абсолютно твердое, т. е. $\gamma = 0$. Реологическое уравнение для случая, когда $\tau > \tau_T$, можно получить из условий $\tau_N + \tau_{stv} = \tau$; $\gamma_{stv} = \gamma_N = \gamma$; $\tau_{stv} = \tau_T \text{sign}(\tau)$; $\tau_N = \mu \gamma_N$.

Исключив из этих уравнений τ и γ , помеченные индексами, находим $\mu \dot{\gamma} = \tau - \tau_T \text{sign}(\tau)$.

Таким образом, поведение каждого из перечисленных вязкопластических тел характеризуется двумя различными реологическими уравнениями в зависимости от величины действующего напряжения.

Нелинейные модели упругих твердых тел и вязких жидкостей

Выше рассмотрены реологические уравнения упругого тела Гука и вязкой ньютоновской жидкости, которые определяют линейную зависимость между напряжением и деформацией или скоростью деформации (модули G и μ постоянны). Их величина может зависеть от температуры тела, которая не является реологической переменной, и реологические уравнения останутся линейными. В других случаях модуль упругости и коэффициент вязкости могут зависеть от самих реологических переменных (напряжения, деформации). Тогда зависимость между этими переменными не будет линейной. Это возможно в случае изменения физических свойств тела в процессе или вследствие деформации (физическая нелинейность). Однако нелинейность может быть обусловлена также выбором меры деформации (геометрическая нелинейность). Например, уравнение упругого тела, линейное в случае применения меры деформации Коши, будет нелинейным

при использовании меры Генки. Несмотря на принципиальное различие между понятиями физической и геометрической нелинейности, такое разделение довольно условно, т. к. в случае конечных деформаций трудно указать предпочтительную меру.

Нелинейность законов деформации упругих твердых тел была отмечена в начале XX в. В большом количестве экспериментальных работ были сделаны попытки, главным образом, эмпирического описания модуля упругости. В частности, степенной закон Баха – Шюле выражает зависимость между напряжением и деформацией: $\varepsilon = \alpha \sigma^m$, где α и m – константы.

Таким образом, модуль упругости E_c зависит от напряжения или деформации, его называют секущим модулем или модулем жесткости:

$$E_c = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma^{1-m}}{\varepsilon} = \frac{\sigma^{\frac{1}{m}-1}}{\varepsilon^{\frac{1}{m}}}.$$

Нелинейность законов течения жидкостей отмечена во многих случаях, в частности при стационарном течении расплавов полимеров, когда влияние вязкоупругости исключается. Жидкости, течение которых описывается однозначной нелинейной зависимостью между напряжением и скоростью деформации, называют неньютоновскими. Общая форма такой зависимости имеет вид $\dot{\gamma} = f(\tau)$ или $\tau = \varphi(\dot{\gamma})$, где f и φ – произвольные нелинейные возрастающие функции соответственно напряжения и скорости деформации.

Кривая течения неньютоновских жидкостей симметрична относительно начала координат $\tau - \dot{\gamma}$. Отношение напряжения к скорости деформации ($\tau / \dot{\gamma} = \mu_a$) называют кажущейся вязкостью:

$$\mu_a = \frac{\tau}{f(\tau)} = \frac{\varphi(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}}. \quad (6.54)$$

Само явление зависимости вязкости от реологических переменных называют **аномалией вязкости**. Аномалию вязкости связывают с наличием у жидкости некоторой «структуры» и ее обратимым изменением в процессе течения (отсюда термин «структурная вязкость»). При этом предполагают, что изменение структуры происходит мгновенно при изменении режима течения. При малых скоростях деформации структура разрушается и полностью восстанавливается, причем течение происходит в соответствии с законом Ньютона и жидкость

имеет наибольшую (начальную) вязкость (рис. 6.12). С увеличением скорости течения равновесие разрушения и восстановления структуры смещается в сторону преобладания разрушенной структуры, вязкость уменьшается, кривая течения приобретает изгиб. При очень больших скоростях деформации структура разрушена полностью, и течение вновь описывается законом Ньютона, но при этом жидкость имеет наименьшую вязкость.

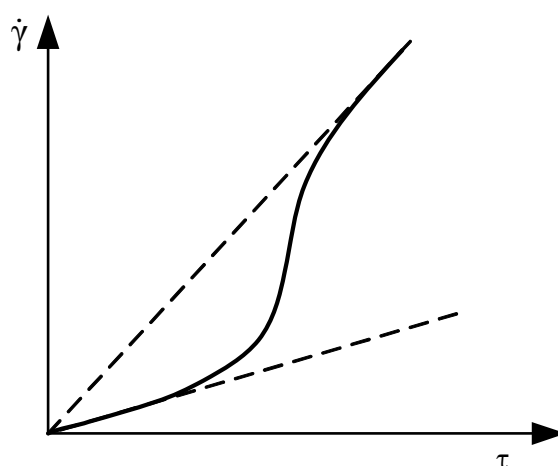


Рис. 6.12. Кривая Оствальда

Имеются также другие объяснения аномалии вязкости, выходящие за рамки феноменологического подхода.

Для описания поведения неньютоновских жидкостей предложено много форм реологических уравнений эмпирического характера, хотя иногда при этом были использованы представления, учитывающие физическую природу жидкости. Можно привести некоторые из этих уравнений, в частности уравнение

Прандтля –

$$\tau = A \arcsin\left(\frac{\dot{\gamma}}{C}\right); \quad (6.55)$$

Эйринга –

$$\tau = \frac{\dot{\gamma}}{B} + C \sin\left(\frac{\tau}{A}\right); \quad (6.56)$$

Пауэла – Эйринга –

$$\tau = A\dot{\gamma} + B \operatorname{arsh}(C\dot{\gamma}); \quad (6.57)$$

Уильямсона –

$$\tau = \frac{A\dot{\gamma}}{B + \dot{\gamma}} + \mu_{\infty}\dot{\gamma}; \quad (6.58)$$

Рейнера – Филиппова –

$$\mu_a = \mu_{\infty} + \frac{\mu_0 - \mu_{\infty}}{1 + \left(\frac{\tau}{A}\right)^2}; \quad (6.59)$$

Оствальда – де Виля (степенной закон) –

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \operatorname{sign}(\dot{\gamma}); \quad (6.60)$$

Эллиса –

$$\tau = \mu_0\dot{\gamma} + k\dot{\gamma}^n \operatorname{sign}(\dot{\gamma}), \quad (6.61)$$

где $A, B, C, \mu_0, \mu_{\infty}, k, n$ – константы.

В инженерной практике для описания поведения расплавов и концентрированных растворов полимеров при стационарном течении наиболее часто используют эмпирический степенной закон Оствальда де Виля. Кривые течения, соответствующие этому закону, в логарифмических координатах представляют собой прямые линии с различным углом наклона к осям координат (рис. 6.13, $a, б, в$).

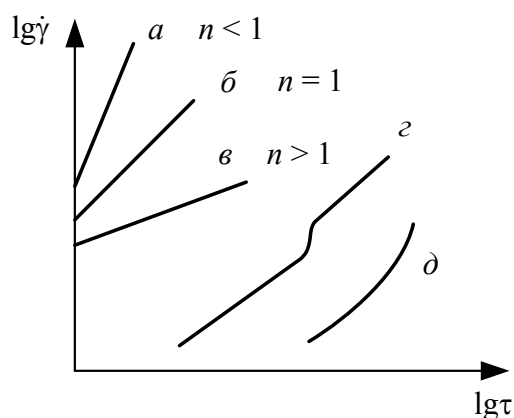


Рис. 6.13. Некоторые виды кривых течения неньютоновских жидкостей в логарифмических координатах

В частном случае, когда $n = 1$, этот закон аналогичен закону Ньютона (кривая течения в логарифмических координатах – прямая с углом

наклона 45°). При $n < 1$ кажущаяся вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига, а при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ – стремится к бесконечности. На этом основании жидкость в таком случае называют псевдопластичной. При $n > 1$ кажущаяся вязкость увеличивается с ростом скорости деформации. Такую жидкость называют дилатантной.

Необходимо отметить, что физического обоснования степенной закон не имеет. Поведение расплавов полимеров при стационарном течении он описывает в сравнительно узком диапазоне скоростей деформации (2–3 десятичных порядка). Характерная форма кривой течения расплавов полимеров в логарифмических координатах соответствует кривой, показанной на рис. 6.13 (d) и напоминающей участок кривой течения Оствальда.

Для описания законов деформации некоторых полимерных материалов используют также представления о сочетании в них свойства аномальной вязкости и пластичности, при этом применяют уравнение Балкли – Гершеля:

$$\tau = \tau_T + k\dot{\gamma}^n \operatorname{sign}(\dot{\gamma}); \quad (6.62)$$

Шульмана:

$$\tau^m = \tau_T^m + k\dot{\gamma}^n \operatorname{sign}(\dot{\gamma}). \quad (6.63)$$

Тиксотропией называют временное понижение кажущейся вязкости тела (жидкости) в результате предшествующей деформации. Свойство тела временно повышать вязкость в результате деформации называют **антитиксотропией**. В обоих случаях изменение вязкости обратимо. От нелинейности законов течения тиксотропия и антитиксотропия отличаются тем, что обратимое изменение в последнем случае наступает не мгновенно при изменении режима течения, а с запаздыванием, которое может быть большим.

Экспериментальные методы реологии. Учитывая сказанное, можно заключить, что в результате экспериментальных реологических исследований материалов должны быть получены ответы на следующие вопросы:

- 1) какими из основных свойств (упругость, вязкость, пластичность) обладает исследуемый материал;
- 2) каково сочетание этих свойств и их характеристик (т. е. необходимо установить твердым телом или жидкостью является материал, линейны ли законы деформации и т. д.);

3) какова форма реологического уравнения исследуемого материала, значения коэффициентов этого уравнения и границы его применимости.

Приборы, используемые для решения этих вопросов, называют **реометрами**, которые подразделяются на вискозиметры (для испытаний жидкостей) и испытательные машины (для испытания твердых тел). В большинстве случаев испытываемые образцы подвергаются деформации простого сдвига. В различных типах реометров в испытываемом образце создается однородное (или близкое к однородному) либо неоднородное поле напряжений. С этой точки зрения реометры также могут быть разделены на две группы.

Если в образце создается однородное поле напряжений, то напряжения и деформации (или скорости деформаций) могут быть вычислены непосредственно по усилиям, действующим в рабочих органах прибора, и перемещениями рабочих органов (или скоростями перемещений). В случае неоднородного поля напряжений требуется интегрирование предполагаемого реологического уравнения (т. е. решение задачи о течении или деформации испытываемого материала применительно к геометрии рабочих органов прибора) либо дифференцирование экспериментально полученных функций.

Для решения указанных вопросов необходимо обеспечить возможность создания в реометрах различных режимов деформирования испытываемых образцов. Режимы испытаний могут быть подразделены на **статические** (или квазистатические), когда напряжение или деформация (или скорость деформации) в течение некоторого времени остаются постоянными, и **динамические**, когда напряжение или деформация изменяются во времени по некоторому (заранее определенному) закону. Основные виды режимов испытаний следующие.

Испытание на ползучесть. В начальный момент в образце мгновенно создается напряжение, которое затем остается постоянным и через некоторый промежуток времени снимается. Измеряется и фиксируется изменяющаяся во времени деформация. Определяется податливость при ползучести (в случае сдвига $J(t)$) как частное от деления деформации на напряжение (в период действия нагрузки). Изменение деформации во времени после снятия нагрузки позволяет также получить информацию об упругом последствии и наличии необратимой деформации образца.

Испытание на релаксацию. В начальный момент в образце мгновенно создается некоторая деформация, которая затем удерживается

на одном значении. Измеряется и фиксируется изменяющееся во времени напряжение. Определяется релаксационный модуль (в случае сдвига $J(t)$) как частное от деления напряжения на деформацию. Наличие исчезающего напряжения при достаточной продолжительности испытания указывает на то, что испытуемый образец – упругое твердое тело, в противном случае испытуемый образец является жидкостью.

Испытание жидкости под действием постоянного напряжения. В начальный момент в образце создается заданное напряжение, которое в течение опыта остается постоянным. Измеряется изменяющаяся во времени скорость деформации. По достижении стационарного режима течения (изменение скорости деформации прекращается) определяют кажущуюся вязкость как частное от деления напряжения на скорость деформации.

Испытание жидкости при постоянной скорости деформации. Образец с самого начала подвергается деформации, скорость которой постоянна. Измеряется изменяющееся во времени напряжение. По достижении стационарного режима течения (изменение напряжения прекращается) определяют кажущуюся вязкость.

Испытание методом вынужденных колебаний. В образце создается напряжение или деформация, изменяющиеся по синусоидальному закону. Затем значения измеряются и фиксируются на осциллографе.

После измерений амплитуд деформации и напряжений сдвига фаз между ними определяют вязкоупругие функции, характерные для этого режима, которые в данной главе не рассмотрены.

При реологических исследованиях полимерных материалов применяют также комбинированные режимы.

В инженерных расчетах, связанных с процессами переработки полимерных материалов, наиболее широко используют результаты реологических исследований расплавов полимеров, т. е. жидких тел. Поэтому кратко рассмотрим лишь некоторые типы вискозиметров. Наиболее распространены ротационные и капиллярные приборы.

Ротационными вискозиметрами называют приборы для исследования реологических свойств жидкостей (а также эластичных тел). Деформация образца в таких приборах осуществляется в пространстве между измерительными органами (поверхностями), совершающими вращательное движение относительно друг друга. Форма измерительных поверхностей может быть различной. В зависимости от этого различают несколько групп ротационных вискозиметров.

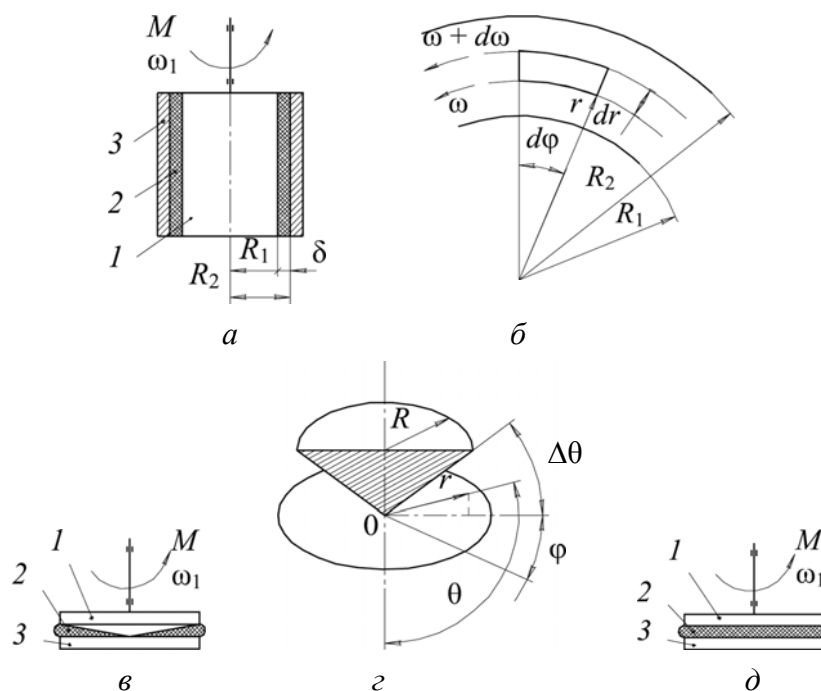


Рис. 6.14. Схема измерительных органов ротационных вискозиметров:
 $a, б$ – цилиндр – цилиндр;
 $в, г$ – конус – плоскость; $д$ – диск – диск

Приборы группы цилиндр – цилиндр. Испытуемый образец (2) (рис. 6.14, a) помещают в зазоре между двумя соосными цилиндрами (1) и (3), один из которых неподвижен, а другой вращается. Измеряемые величины – вращающий момент M и угловая скорость вращения подвижного цилиндра ω_1 . Если обеспечено прилипание испытуемого материала к поверхностям цилиндров, то подвижный цилиндр увлекает следующие слои: последние вращаются вокруг оси подвижного цилиндра (в данном примере – внутреннего). Рассмотрим движение одного такого внутреннего слоя испытуемого материала толщиной dr (рис. 6.14, $б$), расположенного на расстоянии r от оси вращения (предполагаем, что цилиндр имеет бесконечную длину, т. е. краевые эффекты отсутствуют). Внутренняя поверхность этого слоя вращается с угловой скоростью ω , а наружная с угловой скоростью $\omega + d\omega$. Выделим линейную скорость наружной поверхности слоя относительно его внутренней поверхности, обусловленную деформацией слоя. Для этого представим внутреннюю поверхность неподвижной. Тогда наружная поверхность вращается относительно внутренней с угловой скоростью $d\omega$. Относительная линейная скорость наружного слоя, обусловленная деформацией, равна:

$$dv_{\text{Д}} = d\omega(r + dr) = r d\omega. \quad (6.64)$$

Скорость деформации простого сдвига в рассмотренном слое:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv_{\text{Д}}}{dr} = r \frac{d\omega}{dr}. \quad (6.65)$$

Если теперь предположим, что в стационарном режиме течения скорость сдвига является некоторой функцией напряжения сдвига, т. е. $\dot{\gamma} = f(\tau)$, то после подстановки этого выражения в уравнение (6.65) получим

$$f(\tau) = r \frac{d\omega}{dr}. \quad (6.66)$$

Для замены переменной r на τ рассмотрим условие равновесия элементарного цилиндрического слоя жидкости толщиной dr :

$$\tau 2\pi r^2 = (\tau + d\tau) 2\pi (r + dr)^2. \quad (6.67)$$

Отсюда после раскрытия скобок и сокращения, пренебрегая бесконечно малыми порядка выше первого, находим:

$$\frac{dr}{r} = -\frac{1}{2} \frac{d\tau}{\tau}. \quad (6.68)$$

Используя это соотношение, уравнение (6.66) можно представить в следующем виде:

$$d\omega = -\frac{1}{2} \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau. \quad (6.69)$$

Интегрируя это уравнение в границах от τ_1 до τ_2 с учетом неподвижности наружного цилиндра, получим

$$\omega_1 = \frac{1}{2} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau, \quad (6.70)$$

где ω_1 – угловая скорость вращения внутреннего цилиндра; τ_1 и τ_2 – касательные напряжения у поверхности соответственно внутреннего и наружного цилиндров.

$$\tau_1 = -\frac{M}{2\pi L R_1^2}; \quad \tau_2 = -\frac{M}{2\pi L R_2^2}, \quad (6.71)$$

где M – вращающий момент; L – длина цилиндров; R_1 и R_2 – радиусы цилиндров (см. рис. 6.14, а, б).

Знак минус в выражениях для τ_1 и τ_2 принят для согласования знаков τ и $d\omega$ в элементарном слое.

Решение уравнения (6.70) относительно искомой функции $f(\tau)$ может быть получено лишь в виде бесконечного ряда. Если известен вид реологического уравнения $\dot{\gamma} = f(\tau)$ и найден интеграл выражения (6.70), то можно определить коэффициенты реологического уравнения. Например, в случае степенного закона $\dot{\gamma} = K\tau^m$:

$$\omega_1 = \frac{1}{2} \int_{\tau_1}^{\tau_2} K\tau^{m-1} d\tau = \frac{K}{2m} \tau^m \Big|_{\tau_1}^{\tau_2} = \frac{K}{2m} \left(\frac{M}{2\pi L} \right)^m \left(\frac{1}{R_1^{2m}} - \frac{1}{R_2^{2m}} \right). \quad (6.72)$$

Коэффициенты K и m можно найти из экспериментальной зависимости между ω_1 и M .

Из сравнения выражения для τ_1 и τ_2 видно, что $\tau_1/\tau_2 = (R_2/R_1)^2$. Поэтому если $R_2/R_1 \rightarrow 1$, т. е. зазор δ очень мал, поле напряжений в образце приближается к однородному. Тогда скорость деформации и напряжение в образце могут быть вычислены из соотношений

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega_1 R_1}{\delta}; \quad \tau = \frac{M}{2\pi L R_1^2}. \quad (6.73)$$

Приборы группы конус – плоскость. Испытуемый образец (2) (рис. 6.14, в) помещается в зазор между конусом (1) и плоскостью (3). Вершина конуса соприкасается с плоскостью. Конус (или плоскость) приводится во вращение. Измеряемые величины – вращающий момент M и угловая скорость ω_1 . Предполагаем, что краевые эффекты отсутствуют, и образец подвергается деформации простого сдвига с поверхностями сдвига конической формы при $\theta = \text{const}$ (в сферической системе координат $r\theta\phi$, см. рис. 6.14, з) и линиями сдвига – окружностями ($\theta = \text{const}$, $r = \text{const}$). Таким образом, каждая поверхность сдвига ($\theta = \text{const}$), связанная с жидкостью, вращается вокруг оси конуса. Угловую скорость вращения этой поверхности обозначим ω . Близкая к ней поверхность $\theta + d\theta$ вращается с угловой скоростью $\omega + d\omega$. Скорость относительного вращательного движения этих поверхностей сдвига равна $d\omega$. Тогда линейная скорость $dv_{\text{д}}$ перемещения каждой точки конической поверхности с координатами $\theta + d\theta$ относительно точек поверхности с координатами угла θ составит:

$$dv_{\text{д}} = r \sin \theta d\omega. \quad (6.74)$$

Расстояние dh между рассматриваемыми коническими поверхностями зависит от радиуса r : $dh = r d\theta$.

Скорость сдвиговой деформации в слое жидкости между рассматриваемыми поверхностями:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv_{\text{д}}}{dh} = \sin \theta \frac{d\omega}{d\theta}. \quad (6.75)$$

Отсюда следует, что скорость деформации сдвига не зависит от r и зависит от θ . Если предположить, что скорость деформации однозначно определяет напряжение, то напряжение также не зависит от r .

Для оценки однородности поля напряжений в образце рассмотрим условия равновесия кольцевого участка образца радиусом r и толщиной dr под действием касательных напряжений, приложенных со стороны конуса и плоскости (с учетом независимости касательного напряжения от r):

$$2\pi r^2 \tau_{\text{п}} dr = 2\pi r^2 \cos^2 \Delta\theta \tau_{\text{к}} dr, \quad (6.76)$$

где $\tau_{\text{п}}$ и $\tau_{\text{к}}$ – касательное напряжение, приложенное соответственно со стороны плоскости и конуса; $\Delta\theta$ – угол между плоскостью и образующей конуса.

Отсюда получим соотношение между значениями напряжения у поверхности конуса и плоскости:

$$\frac{\tau_{\text{п}}}{\tau_{\text{к}}} = \cos^2 \Delta\theta, \quad (6.77)$$

из которого видно, что неоднородность поля напряжений в образце при малых $\Delta\theta$ очень мала. Например, при $\Delta\theta = 2^\circ$ отношение $\tau_{\text{п}} / \tau_{\text{к}} = 0,999$. Следовательно, поле напряжений можно считать однородным. Тогда скорость деформации и напряжение можно вычислить из соотношений

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega_1 r}{r \Delta\theta} = \frac{\omega}{\Delta\theta}; \quad M = \int_0^R \tau 2\pi r^2 dr = \frac{2\pi \tau R^3}{3}; \quad \tau = \frac{3M}{2\pi R^3}. \quad (6.78)$$

где R – радиус основания конуса.

Приборы группы диск – диск. Испытуемый образец (2) (рис. 6.14, д) помещается между дисками (1) и (3), один из которых вращается. Измеряемые величины – вращающий момент M и угловая скорость вращения ω_1 . Предполагаем (при отсутствии краевых эффектов), что образец

подвергается деформации простого сдвига с поверхностями сдвига – плоскостями, параллельными торцовой поверхности дисков. Линиями сдвига являются окружности с центром, совпадающим с осью вращения подвижного диска.

Скорость сдвига $\dot{\gamma}$ определяется отношением скорости v некоторой точки поверхности подвижного диска, расположенной на расстоянии r от оси его вращения, к величине зазора δ :

$$\dot{\gamma} = \frac{v(r)}{\delta} = \frac{\omega_1 r}{\delta}. \quad (6.79)$$

Таким образом, поле скоростей деформации (и, следовательно, напряжений) – неоднородно.

Ротационные приборы применяют не только для измерения вязкости при стационарном режиме, но и для изучения вязкоупругости, тиксотропии, нормальных напряжений при сдвиге. Приборы, предназначенные для такого комплекса исследований, называют **реогониометрами**.

Капиллярные вискозиметры используют в основном для определения вязкости жидкостей, в частности вязкости расплавов и растворов полимеров. Преимущество капиллярных вискозиметров состоит в возможности измерений характеристик вязкости при больших скоростях деформации. Степень влияния вязкоупругости на результаты эксперимента остается неопределенной. Испытания методом капиллярной вискозиметрии состоят в продавливании жидкости через длинный канал (капилляр) обычно круглого сечения. Измеряемые величины – падение давления в капилляре Δp и объемный расход Q при истечении.

Для определения скорости деформации и соответствующего напряжения по измеряемым в эксперименте величинам используют решение задачи о течении несжимаемой жидкости в круглой трубе бесконечной длины. Предполагают, кроме того, что жидкость прилипает к стенкам, поток изотермичен, градиент давления вдоль трубы постоянен, траектории частиц жидкости – прямые, параллельные оси трубы. Для таких условий из уравнения движения деформируемой среды в напряжениях следует:

$$p = p(z); \quad (6.80)$$

$$\tau = \frac{r}{2} \frac{dp}{dz} = \frac{r}{R} \tau_c, \quad (6.81)$$

где p – давление жидкости; z – координата в цилиндрической системе $r\varphi z$ (ось z совпадает с осью трубы); $\tau = \tau_{rz}$ – касательное напряжение в точке с координатой r ; $\tau_c = \frac{R}{2} \frac{dp}{dz}$ – напряжение сдвига у стенки трубы; R – радиус трубы.

Из указанных условий с учетом осевой симметрии потока можно сделать вывод, что жидкость в канале подвергается деформации простого сдвига, т. к. в слоях, расположенных на одном и том же расстоянии r от оси трубы, скорость одинакова, и эти слои «теле-скопически» смещаются относительно друг друга. В таком случае скорость сдвига

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr}, \quad (6.82)$$

где v – скорость частиц жидкости в слое, расположенном на расстоянии r от оси трубы.

Полагая, что скорость сдвига является некоторой функцией напряжения сдвига, можно записать $dv/dr = f(\tau)$.

Расход Q может быть выражен через скорость частиц v :

$$Q = \int_0^R v 2\pi r dr = \pi \left(v r^2 \Big|_{r=0}^{R=0} - \int_0^R r^2 \frac{dv}{dr} dr \right) = -\pi \int_0^R r^2 f(\tau) dr. \quad (6.83)$$

Если вместо r ввести переменную τ из уравнения $r = R\tau/\tau_c$, то получим

$$\frac{Q}{\pi R^3} \tau_c^3 = - \int_0^{\tau_c} \tau^2 f(\tau) d\tau. \quad (6.84)$$

Дифференцируя обе части этого уравнения по τ_c , получим уравнение, с помощью которого можно найти зависимость между скоростью сдвига у стенки трубы и напряжением (также у стенки) по экспериментальной зависимости между расходом Q и падением давления жидкости на единицу длины трубы:

$$\frac{dp}{dz} = \frac{\Delta p}{L}, \quad (6.85)$$

где L – длина участка трубы, на котором измерено падение давления Δp .

6.3. Вязкость полимеров, ее зависимость от температуры, разветвленности полимеров, молекулярной массы, давления

Среди различных механических свойств полимерных систем, находящихся в текучем состоянии, наиболее важным в практическом отношении и легче всего поддающимся экспериментальному изучению является вязкость, измеряемая при сдвиговом течении. Обычно вязкостью называют коэффициент пропорциональности между касательным напряжением τ и градиентом скорости $\dot{\gamma}$ при простом сдвиге:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}. \quad (6.86)$$

В классической литературе, посвященной вязкости низкомолекулярных жидкостей, коэффициент η называют динамической вязкостью в отличие от кинематической вязкости ν , равной η / ρ , где ρ – плотность жидкости. Однако, учитывая важное значение динамических методов исследования полимерных систем, коэффициент η следует называть просто вязкостью, оставляя наименование динамической вязкости за величиной η' , рассматриваемой в теории вязкоупругости.

Для многих жидкостей, называемых в реологии ньютоновскими, коэффициент η является константой вещества, зависящей от температуры и давления, но не от условий измерений. В то же время для полимерных систем отношение $\tau / \dot{\gamma}$ может зависеть от скорости и напряжения сдвига и механической предыстории систем. В этих случаях отношение $\tau / \dot{\gamma}$ называют эффективной вязкостью. В зарубежной литературе обычно пользуются термином «кажущаяся вязкость». Среды, у которых вязкость зависит от режимов деформирования, называют аномально вязкими или неньютоновскими. К ним относятся многие полимерные системы.

Для полимерных систем, проявляющих свойства неньютоновских жидкостей, понятие вязкости имеет однозначный смысл при их установившемся течении, когда вся нарастающая деформация оказывается необратимой. При неустановившихся режимах течения, даже если инерционным фактором можно пренебречь, необходимо считаться с тем, что скорость деформации $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_f + \dot{\gamma}_e$, где $\dot{\gamma}_f$ и $\dot{\gamma}_e$ – соответственно скорости необратимой и обратимой деформации. Рассматривая вязкость как параметр, определяющий способность среды к диссипации

работы при простом сдвиге, его следует определять как $\tau / \dot{\gamma}_f$. Это подразумевает разделение полной деформации на необратимую и обратимую составляющие. Следует, однако, иметь в виду, что в литературе вязкость иногда определяют как отношение напряжения к скорости полной деформации.

Совокупность зависимостей вязкости полимерных систем от температуры, давления, режимов деформирования задает их вязкостные свойства, которые обусловлены природой и составом систем.

Температурная зависимость вязкости полимеров имеет важнейшее значение для понимания механизма процесса их течения и для выяснения связи между структурой макромолекул и их поведением при деформировании. Температурная зависимость вязкости полимеров существенно влияет на их технологические свойства, поскольку чувствительность вязкости к изменению температуры определяет не только выбор режима переработки, но зачастую качество изделий и требования к контрольно-регулирующей аппаратуре.

В настоящее время сложились два подхода к рассмотрению температурной зависимости вязкости. Они связаны с теориями абсолютных скоростей реакции и свободного объема. Оба эти подхода во многом по-разному рассматривают механизм течения. Поэтому окончательные выводы о форме температурной зависимости вязкости получаются в них различными.

Согласно современным представлениям элементарный акт процесса заключается в том, что молекулярно-кинетическая единица преодолевает потенциальный барьер при переходе из одного положения в другое. Для этого она должна обладать достаточной энергией, и, кроме того, вблизи исходного положения равновесия должно существовать свободное пространство – «дырка», которой может отвечать новое равновесное положение молекулярно-кинетической единицы. Второе требование может быть связано с условием одновременного изменения равновесных положений нескольких структурно-кинетических единиц. В таком случае течение становится кооперативным процессом.

Если вероятность накопления энергии, требуемой для преодоления потенциального барьера (по аналогии с химическими реакциями она называется энергией активации), равна P_e , а вероятность того, что вблизи исходного положения равновесия могут образоваться дырки, равна P_v , то общая вероятность совершения перехода – элементарного акта течения – составляет:

$$P = P_e P_v. \quad (6.87)$$

Общим для течения и химических реакций является переход тех или иных кинетических единиц (на молекулярном уровне) из одного равновесного состояния в другое, причем в обоих случаях в элементарных актах данных процессов преодолевается потенциальный барьер.

В соответствии с теорией, разработанной Г. Эйрингом, нахождение температурной зависимости вязкости сводится к определению числа возможных переходов молекулярно-кинетических единиц через потенциальный барьер при различных температурах.

Общие методы теории абсолютных скоростей реакции приводят к следующему выражению для вязкости жидкости:

$$\eta = \left(\frac{hN}{V} \exp \left(-\frac{\Delta S^*}{R} \right) \right) \exp \left(\frac{\Delta H^*}{RT} \right), \quad (6.88)$$

где h – постоянная Планка; N – число Авогадро; V – мольный объем; ΔS^* , ΔH^* – соответственно энтропия и теплота активации процесса вязкого течения; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Поскольку при повышении или понижении температуры мольный объем практически не изменяется, а величину ΔS^* принимают независимой от температуры, уравнение (6.86) можно переписать в виде:

$$\eta = B \exp \left(\frac{E}{RT} \right), \quad (6.89)$$

где B – постоянная; E – энергия активации процесса течения.

Другой подход к теории температурной зависимости вязкости связан с концепцией свободного объема. Идея о том, что текучесть жидкостей обусловлена наличием в них свободного объема, была впервые высказана А. И. Бачинским, который предложил простую формулу:

$$\eta^{-1} \sim (v - v_0) = v_f. \quad (6.90)$$

Следовательно, текучесть, равная $1 / \eta$, прямо пропорциональна разности между удельным объемом жидкости v и удельным объемом, занятым молекулами вещества, или вязкость обратно пропорциональна свободному объему v_f .

Формула Бачинского правильно описывает температурную зависимость вязкости и имеет глубокий физический смысл. Однако для многих систем, в особенности это относится к полимерам в текущем

состоянии, данная формула оказывается не более чем грубым приближением.

Теория свободного объема в современном понимании основывается на наблюдениях А. Дулитла, экспериментально изучавшего вязкость *n*-алканов. Он установил, что зависимость вязкости от свободного объема выражается следующим уравнением:

$$\eta = A' \exp \left(B_0 \frac{v_0}{v_f} \right), \quad (6.91)$$

где A' и B_0 – постоянные.

Аналогичное по форме уравнение используется Т. Фоксом с соавторами с той лишь разницей, что v_0 в (6.91) заменяется на v , поскольку $v_f \ll v$ (ниже это будет показано количественно).

Для явного введения температуры в формулу (6.91) требуется использовать температурную зависимость свободного объема. Естественно принять наиболее простую форму этой зависимости. Так, М. Вильямс, Р. Лэндел и Дж. Ферри предположили, что

$$v_f = v_{fg} (1 + \alpha_0 (T - T_g)), \quad (6.92)$$

где v_{fg} – значение v_f при $T = T_g$; α_0 – коэффициент термического расширения свободного объема; T_g – температура стеклования.

Это уравнение справедливо при $T \geq T_g$. Обычно допускается, что при $T < T_g$ свободный объем остается неизменным и равным v_{fg} , что обусловлено замораживанием конформационной структуры полимерных цепей в области температур, лежащих ниже температуры стеклования, и поэтому если $T < T_g$, то изменения объема происходят только в результате изменений объема, занятого молекулами.

Удельный объем жидкости изменяется с температурой линейно:

$$v = v_g (1 + \alpha_l (T - T_g)), \quad (6.93)$$

где v_g – удельный объем жидкости при температуре стеклования; α_l – коэффициент термического расширения жидкости.

Подставляя выражения (6.92) и (6.93) в (6.91), получаем

$$\lg \left(\frac{\eta}{\eta_g} \right) = \lg a_T = \frac{B_0}{2,3} \left(\frac{\alpha_l}{\alpha_0} - 1 \right) \left(\frac{v_g}{v_{fg}} \right) \frac{T - T_g}{\alpha_0^{-1} + (T - T_g)}, \quad (6.94)$$

где η_g – вязкость полимера при температуре стеклования; $a_T = \eta / \eta_g$.

Входящие в формулу (6.94) постоянные можно объединить:

$$C_{1g} = \frac{B_0}{2,3} \left(\frac{\alpha_l}{\alpha_0} - 1 \right) \left(\frac{v_g}{v_{fg}} \right); \quad C_{2g} = \alpha_0^{-1}. \quad (6.95)$$

Тогда выражение (6.924) преобразуется в формулу, обычно называемую формулой Вильямса – Лэндела – Ферри (сокращенно – формула ВЛФ):

$$\lg \left(\frac{\eta}{\eta_g} \right) = \lg a_T = \frac{C_{1g}(T - T_g)}{C_{2g} + (T - T_g)}. \quad (6.96)$$

Обычно принимается, что формула ВЛФ применима от температуры стеклования T_g до температуры $T_g + 100^\circ\text{C}$.

Исходя из уравнения энергию активации течения определяют как угловой коэффициент прямой, которая представляет зависимость вязкости от температуры в координатах $\ln \eta - T^{-1}$. Положение осложняется, если эта зависимость нелинейная. В таком случае приходится находить зависимость от температуры так называемой «эффективной» (кажущейся) энергии активации. Для каждого заданного значения температуры ее определяют по тангенсу угла наклона касательной к кривой, выражающей зависимость $\eta(T)$ в координатах $\ln \eta - 1/T$.

Н. И. Шишкин показал, что во многих случаях величина $d(\ln \eta) / d(T^{-1})$ линейно зависит от T^{-1} . Тогда функция $\eta(T)$ имеет вид

$$\eta = \eta^0 \exp \left(-\frac{a}{b} \right) \exp \left(\frac{c}{b} \exp \left(\frac{b}{T} \right) \right), \quad (6.97)$$

где η^0 – размерный множитель, равный 1 Па·с; a , b и c – эмпирические постоянные.

Таким образом, энергия активации (в эйринговском смысле) является функцией температуры:

$$E(T) = RT \frac{c}{b} \exp \left(\frac{b}{T} \right). \quad (6.98)$$

Приведенная формула отражает тот факт, что с понижением температуры энергетические барьеры, которые преодолеваются в элементарном акте течения, повышаются. Это можно объяснить либо образованием новых межмолекулярных связей, либо увеличением числа связей, которые требуется преодолеть при элементарном акте течения.

По теории Эйринга энергия активации течения должна быть того же порядка, что и теплота испарения $E_{\text{исп}}$. Действительно, оказалось, что для многих низкомолекулярных соединений энергия активации вязкого течения составляет примерно $1/4$ теплоты их испарения. Очень важная закономерность была установлена для гомологического ряда n -алканов. Для первых членов такого ряда $E = 1/4 E_{\text{исп}}$. Однако при увеличении длины цепи величина E начинает постепенно отставать от $1/4 E_{\text{исп}}$, стремясь к некоторому пределу. Эта закономерность хорошо прослеживается на рис. 6.15 (б).

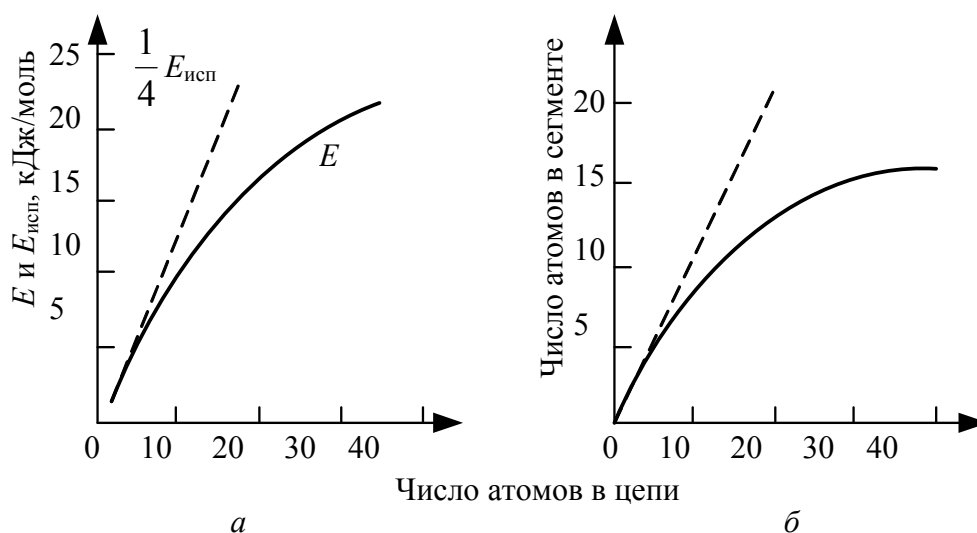


Рис. 6.15. Зависимости энергии активации вязкого течения E и одной четвертой части теплоты испарения $E_{\text{исп}}$ (а), а также длины сегмента – молекулярно-кинетической единицы течения – от числа атомов углерода в молекулах n -алканов (б).

Пунктирная линия (б) соответствует гипотетическому случаю равенства длин в сегменте и молекуле n -алканов

Из сказанного следует, что с увеличением длины макромолекулы сегмент составляет все меньшую долю от ее размера. В очень длинных молекулах достигается предельное значение длины сегмента, который для линейных углеводородов включает примерно 20–50 углеродных атомов. Энергия активации вязкого течения углеводорода такой длины составляет 25–29 кДж/моль. Действительно, у высокомолекулярных линейных полиэтиленов (низкого давления) энергия активации составляет 25–29 кДж/моль. Таким образом, можно говорить об энергии активации течения того или иного полимера, не указывая его молекулярной массы, поскольку для полимеров с достаточно

большими молекулярными массами энергия активации перестает зависеть от молекулярной массы. Отсюда следует очень важный вывод о том, что энергия активации течения полимеров не зависит от их молекулярно-массового распределения, во всяком случае, если они не содержат заметных количеств низкомолекулярных компонентов. Наименьшей энергией активации течения отличаются высокомолекулярные соединения с высокой гибкостью цепи и слабым межмолекулярным взаимодействием. К ним относятся полидиметилсилоксаны (15 кДж/моль), цис-полибутадиены (17 кДж/моль), линейные полиэтилены (25–29 кДж/моль). Введение боковых заместителей в полимерную цепь увеличивает размеры сегмента и вызывает повышение величины E . Так, переход от полибутадиенов к полиизопренам увеличивает E до 55 кДж/моль. Примерно к этому же приводит статистическая сополимеризация полибутадиена со стиролом. У полипропилена E возрастает по сравнению с линейным полиэтиленом примерно до 46 кДж/моль, при переходе к полиизобутилену она увеличивается до 54–59 кДж/моль. Замена метильного радикала в полипропилене фенольным (в полистироле) удваивает энергию активации течения полимера. Еще выше энергия активации течения фторированных производных полиолефинов и поливинилхлорида.

Величина E весьма чувствительна к наличию разветвлений в цепях линейных полимеров. Так, при переходе от линейных полиэтиленов к полиэтиленам высокого давления, у которых на 100 атомов основной цепи приходится по 5–10 боковых ответвлений, значение E повышается от 25–29 до 38–50 кДж/моль.

Для некоторых полимеров энергия активации ньютоновского вязкого течения представлена в таблице.

Таблица

Энергия активации ньютоновского вязкого течения

Полимер	Область температур, К	Энергия активации, кДж/моль
Полиэтилен высокой плотности	431–547	25,1–31,4
Полиэтилен низкой плотности	398–513	54,5–57,4
Поликарбонат	533–589	108,9–150,8
Полиизобутилен	223–433	46,1–59,5
Полипропилен	463–563	79,6–96,4
Полистирол	393–523	96,4–176
Политетрафторэтилен	613–638	104,8
Поливинилхлорид	453–483	103,5–119

Вязкости полимерных смесей, например смеси фракции полистирола в области начальной ньютоновской вязкости, могут быть описаны уравнением, с помощью которого рассчитывается вязкость смеси через массовые части и логарифмы вязкости компонентов:

$$\lg \eta_c = M_1 \lg \eta_{k1} + M_2 \lg \eta_{k2}, \quad (6.99)$$

где η_c – вязкость полимерной смеси; M_1 , M_2 – массы компонентов смеси; η_{k1} , η_{k2} – вязкость компонентов смеси.

Уравнение (6.99) применимо, если энергия активации вязкого течения не изменяется под воздействием второго компонента смеси. Если между компонентами наблюдается сильное взаимодействие, кривая «вязкость – состав смеси» (рис. 6.16, кривая 2) располагается выше кривой, описываемой уравнением (6.99); при незначительном взаимодействии компонентов друг с другом упомянутая кривая (рис. 6.16, кривая 3) располагается ниже кривой, полученной из уравнения.

Для полимерных смесей в широкой области молекулярно-массового распределения ньютоновская вязкость η_{nc} равна:

$$\eta_{nc} = W_1 \eta_{k1}^{\frac{1}{\alpha}} + W_2 \eta_{k2}^{\frac{1}{\alpha}}, \quad (6.100)$$

где W_1 , W_2 – массовые доли первого и второго компонентов смеси; α – константа материала.

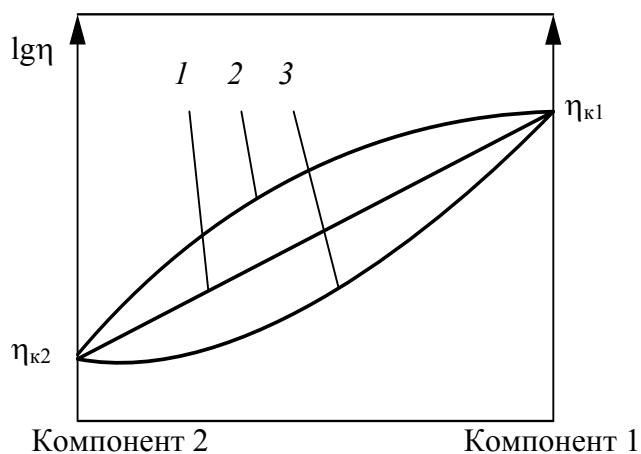


Рис. 6.16. Теоретическая (1) и экспериментальная (2, 3) зависимости вязкости полимерных смесей от их состава:

1 – по уравнению (6.99);

2 – при сильном взаимодействии компонентов смеси;

3 – при незначительном взаимодействии между исходными компонентами смеси (или при его отсутствии)

Если в основном компоненте – полимерной матрице – диспергированы твердые частицы, можно записать следующее:

$$\frac{\eta_c}{\eta_m} = \frac{\sigma_c}{\sigma_m}, \quad (6.101)$$

где η_c , σ_c – вязкость и модуль упругости смеси; η_m , σ_m – вязкость и модуль упругости матрицы.

Соотношение вязкостей смеси и матрицы получим, предполагая, что размеры диспергированных частиц намного меньше, чем размер поперечного сечения потока, и больше, чем размеры молекул матрицы:

$$\frac{\eta_c}{\eta_m} = 1 + K_p \varphi, \quad (6.102)$$

где K_p – коэффициент, характеризующий размеры диспергированных частиц (для частиц сферической формы $K_p = 2,5$); φ – объемная доля диспергированной фазы.

Последнее уравнение применимо тогда, когда концентрация дисперсной фазы меньше 6%. При больших концентрациях дисперсной фазы предлагается использовать уравнение

$$\frac{\eta_c}{\eta_m} = 1 + 2,5\varphi + 14\varphi^2 + \dots, \quad (6.103)$$

которое описывает зависимость вязкости от объемной доли (до 30%) достаточно больших сферических частиц.

Авторы работы [8] для описания течения наполненных полимеров предлагают следующее реологическое уравнение:

$$\dot{\gamma} = A(e^{B\tau} - 1), \quad (6.104)$$

где A – постоянная; $B = v / RT$; v – равновесный объем.

Если B не зависит от температуры, то имеет место температурная инвариантность кривых течения.

В общем случае с введением наполнителя в полимер наблюдается повышение вязкости, зависящее от типа наполнителя и степени наполнения. Зависимость вязкости наполненных и ненаполненных полиэтиленов низкой плотности от скорости сдвига показана рис. 6.17.

Длинноволокнистые наполнители обуславливают появление в расплаве ряда эффектов, оказывающих влияние на кривые течения, которые отличаются от кривых течения чистых полимеров или полимеров, на-

полненных порошкообразными веществами. Эти эффекты зависят от ориентации стекловолокон, образования характерных слоев, а также от специфического влияния волокнистых наполнителей на реологические свойства. Причем исследования последних лет показали, что сопротивления волокон наполнителя сравнимы с сопротивлением самих каналов капилляров.

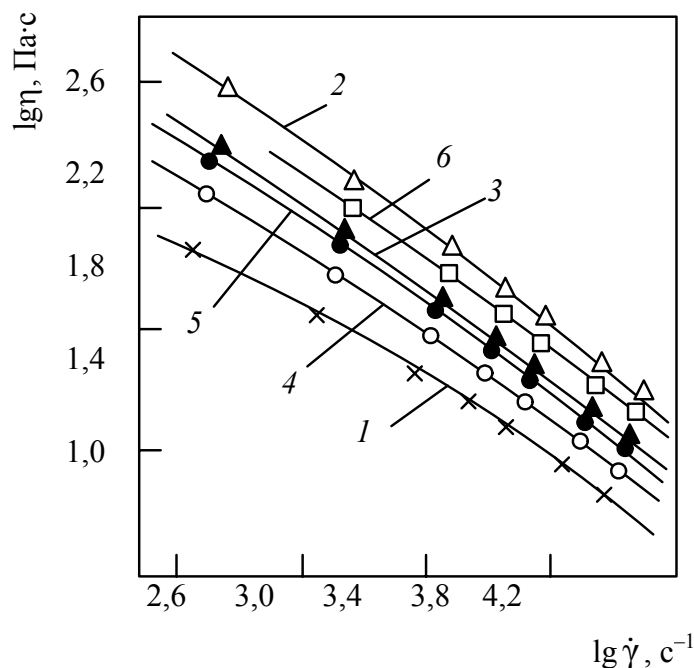


Рис. 6.17. Зависимость эффективной вязкости полиэтилена низкой плотности от скорости сдвига при различных типах наполнителей и их концентрации (температура расплава 493 К):

- 1 – ненаполненный полиэтилен низкой плотности;
- 2 – карбонат кальция, 40% (об.); 3 – то же, 29% (об.);
- 4 – кварцевая мука, 25% (масс.); 5 – то же, 50% (масс.);
- 6 – то же, 66% (масс.)

М. Л. Фридманом показано большое различие в вязкостях чистых и наполненных полимеров области низких скоростей сдвига, а при высоких скоростях сдвига наблюдается сильное уменьшение вязкости волокнонаполненных полимеров.

Если размеры сегмента намного меньше размеров макромолекулы, то эти переходы – элементарные акты течения – не зависят от молекулярной массы. Однако для совершения необратимого перемещения макромолекулы в целом необходимо, чтобы в результате перемещений составляющих ее сегментов сместился центр тяжести всей молекулы.

Но чем выше молекулярная масса полимера, т. е. чем больше сегментов в макромолекуле, тем большее число согласованных движений сегментов должно произойти для перемещения ее центра тяжести и тем более высокой должна быть вязкость.

Основной момент работ, посвященных экспериментальному изучению зависимости начальной вязкости от молекулярной массы полимеров M , можно сформулировать следующим образом. Существуют две области молекулярных масс, разделенных характерным для каждого полимергомологического ряда критическим значением молекулярной массы M_c . В обеих областях значений молекулярной массы зависимость $\eta_0(M)$ может быть представлена степенным законом:

$$\eta_0(M) = \begin{cases} aM^\alpha, & \text{при } M < M_c, \\ bM^\beta, & \text{при } M \geq M_c, \end{cases} \quad (6.105)$$

где a и b – индивидуальные константы полимергомологического ряда; α – коэффициент величиной порядка единицы (хотя обычно > 1), β – коэффициент, который имеет значение, близкое к 3,4–3,5. Типичный пример такого рода экспериментальных данных приведен на рис. 6.18 для полиметиленов, причем аргументом является число атомов углерода в цепи главных валентностей Z . Сплошные линии, проведенные на этом рисунке, отвечают областям молекулярных масс ниже и выше критического значения M_c (или, что тоже самое, ниже $Z_{кр}$), а угловые коэффициенты этих линий равняются соответственно 1,0 и 3,5. Точка, в которой резко изменяется характер зависимости $\eta_0(Z)$, отчетливо видна на рисунке.

При достижении критической молекулярной массы изменяется комплекс свойств, присущих полимерным системам. Вещество может быть с полной уверенностью отнесено к классу полимеров лишь по достижении критической молекулярной массы. Поэтому для оценки величины M_c различных полимеров использовались разные способы.

Некоторые наиболее часто приводимые в литературе значения M_c , определенные исходя из результатов измерений зависимости вязкости в полимергомологических рядах от молекулярной массы: полиэтилен – 4000; полибутадиен – 5600; полиизобутилен – 17 000; полистирол – 35 000; полидиметилсилоксан – 29 000; поливинилацетат – 22 500; полиметилметакрилат – 27 500 и т. д.

Необходимо подчеркнуть, что к приведенным величинам M_c следует подходить как к приближенным оценкам, т. к. даже для одного и

того же полимера в литературе можно найти значения M_c , различающиеся в два и большее число раз. Иногда различные значения M_c приводятся на основании одних и тех же экспериментальных данных, что связано с размытостью перехода от нижнего к верхнему участку зависимости $\eta_0(M)$.

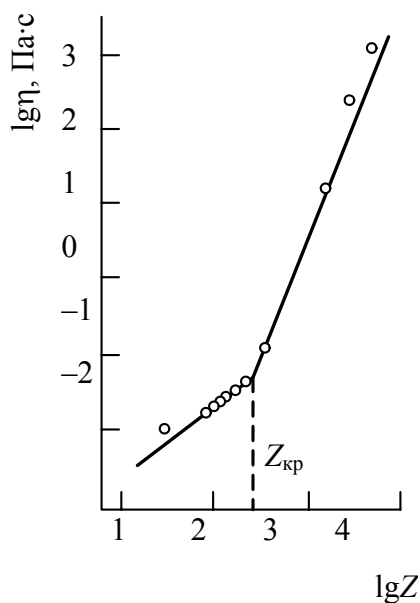


Рис. 6.18. Зависимость вязкости полимеров от молекулярной массы

Достижение критической молекулярной массы M_c принято связывать с появлением в полимере пространственной сетки узлов типа зацеплений макромолекул, которые характеризуются слабыми межмолекулярными взаимодействиями и соответственно низким потенциальным барьером. Это объясняет очень слабую зависимость M_c от температуры.

Влияние молекулярно-массового распределения на вязкость зависит от интенсивности сдвига. При сильном сдвиге увеличивается неньютоновская область и растет вязкость расплава вместе со средне-массовой молекулярной массой. При незначительном сдвиге вязкость расплава уменьшается.

С увеличением разветвленности макромолекул (числа ответвлений на одну макромолекулу) неньютоновский характер поведения изменяется незначительно.

Косвенной характеристикой молекулярной массы полимеров может служить показатель текучести расплава полимера. Так как с увеличением

молекулярной массы вязкость повышается, а объемный расход через капилляр при прочих равных условиях уменьшается, то наблюдается обратно пропорциональная зависимость между молекулярной массой, вязкостью и показателем текучести полимера (его расплава) J :

$$M_w \sim \eta = \frac{1}{J}, \quad (6.106)$$

где M_w – среднемассовая молекулярная масса.

Влияние давления на вязкость полимерных систем относится к числу важнейших теоретических и практических вопросов изучения реологии полимеров. На практике (при переработке пластмасс) встречаются с давлениями порядка сотен (при экструзии) и даже тысяч (при литье под давлением) атмосфер, что может оказывать определенное влияние на вязкость и вызывать отклонения параметров технологических процессов от значений, рассчитанных по эффективной вязкости, измеренной при низком давлении. Тем не менее вопрос о влиянии давления на вязкость полимерных систем принадлежит к числу мало изученных.

При рассмотрении влияния давления на вязкость необходимо учитывать, что под его действием может измениться физическое состояние полимера – произойти стеклование и кристаллизация. Наиболее существенно изменение температуры стеклования, т. к. весь комплекс вязкоупругих характеристик определяется удаленностью данного состояния полимера от области его перехода в стеклообразное состояние.

Зависимость вязкости от давления в ньютоновской области течения представляют через коэффициент давления при постоянной температуре:

$$\alpha_0 = \frac{1}{\eta} \left(\frac{\partial \tau}{\partial p} \right)_T. \quad (6.107)$$

Для неньютоновских жидкостей следует различать изотермический коэффициент давления при постоянной скорости сдвига

$$\alpha_{\dot{\gamma}} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\partial \tau}{\partial p} \right)_{\dot{\gamma}, T} \quad (6.108)$$

и изотермический коэффициент давления при постоянном напряжении сдвига

$$\alpha_{\tau} = -\frac{1}{\gamma} \left(\frac{\partial \dot{\gamma}}{\partial p} \right)_{\tau, T}. \quad (6.109)$$

Для коэффициентов давления наблюдается следующая зависимость:

$$\frac{\alpha_{\tau}}{\alpha_{\dot{\gamma}}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \frac{d\dot{\gamma}}{d\tau}. \quad (6.110)$$

Теоретические выражения зависимости вязкости от давления получены в работе [8]. Коэффициент давления α и объем V^* , необходимый для элементарного процесса течения, связаны соотношением

$$V^* = \alpha kT. \quad (6.111)$$

Если коэффициент давления $\alpha_{\dot{\gamma}}$ при постоянной температуре зависит от скорости сдвига, то

$$\frac{\partial \alpha_{\dot{\gamma}}}{\partial \dot{\gamma}} < 0, \quad (6.112)$$

т. е. при высоких скоростях сдвига влияние гидростатического давления на вязкость меньше, чем при низких. Кроме того, с повышением температуры и давления влияние давления меньше. Следовательно,

$$\frac{\partial \alpha_{\dot{\gamma}}}{\partial T} < 0; \quad \frac{\partial \alpha_{\dot{\gamma}}}{\partial p} < 0. \quad (6.113)$$

В работе [8] установлено, что зависимость коэффициента давления от скорости сдвига при различных значениях давления и температуры проходит через минимум.

Из уравнения (6.107) следует:

$$\int_{p_1}^{p_2} \alpha_0 dp = \int_{\eta_{01}}^{\eta_{02}} \frac{d\eta_0}{\eta_0}; \quad (6.114)$$

$$\ln \left(\frac{\eta_{02}}{\eta_{01}} \right) = \alpha_0 (p_2 - p_1), \quad (6.115)$$

или

$$\eta_{02} = \eta_{01} \exp(\alpha_0 (p_2 - p_1)). \quad (6.116)$$

В области неньютоновского течения значение коэффициента давления при постоянной скорости сдвига определяется аналогично:

$$\alpha_{\dot{\gamma}} = \frac{1}{\eta_k} \left(\frac{\partial \eta_k}{\partial p} \right)_{\dot{\gamma}, T}, \quad (6.117)$$

где η_k – кажущаяся вязкость, т. е.

$$\eta_{k2} = \eta_{k1} \exp(\alpha_{\dot{\gamma}} (p_2 - p_1)). \quad (6.118)$$

6.4. Нормальные напряжения при сдвиге. Высокоэластичность текучих полимеров

Способность к развитию больших обратимых (высокоэластических) деформаций является важнейшей особенностью механических свойств полимерных материалов. Высокоэластичность присуща как расплавам, так и растворам полимеров.

Для полимеров, находящихся в текущем состоянии, полная деформация складывается (если пренебречь мгновенной составляющей) из необратимой деформации вязкого течения и высокоэластической деформации, которая носит обратимый характер и восстанавливается после прекращения принудительного деформирования. Этим обусловлена частичная упругость формы текучих полимерных систем. Соотношение между пластической (необратимой) и высокоэластической компонентами деформации при заданной температуре зависит от режима и длительности нагружения. Если рассматриваются состояния установившегося течения, то каждой скорости сдвига и напряжению отвечает свое значение равновесной высокоэластической деформации, которое сохраняется в системе даже при самом длительном деформировании. После устранения внешней нагрузки происходит растянутое во времени изменение формы, причем это изменение осуществляется по-разному в зависимости от того, предоставлена ли образцу возможность изменять свою форму свободно, деформируясь в любом направлении (свободное восстановление), или же упругое восстановление происходит только строго в направлении, обратном направлению предшествующего сдвигового течения (стесненное восстановление).

Первый случай имеет место, например, когда струя полимера выходит из капилляра и ей предоставляется возможность свободно изменять свои размеры («разбухать»), вследствие восстановления накопленных при течении высокоэластических деформаций. Второй случай наблюдается, как правило, при количественном исследовании

эффекта упругого восстановления, когда полимер находится в рабочем зазоре в ротационных приборах и образец деформируется в заданном режиме в условиях простого сдвига. После прекращения принудительного вращения образцу предоставляется возможность восстанавливать свою форму, поворачивая одну из ограничивающих его поверхностей, которая обладает одной степенью свободы и поворачивается в направлении, обратном направлению предшествующего сдвига. В обоих описанных случаях процесс упругого восстановления происходит более или менее длительное время.

Упругое восстановление формы эластичных жидкостей происходит во многом аналогично упругому восстановлению резин после снятия внешней нагрузки. Но в отличие от резин высокоэластические деформации, накопленные при течении полимерных систем, способны релаксировать. Это означает, что если между моментом прекращения принудительного деформирования и началом упругого восстановления проходит некоторое время, то конечное значение измеряемой высокоэластической деформации оказывается тем меньше, чем больше период времени релаксации запасенной высокоэластической деформации. Однако в резинах равновесная высокоэластическая деформация (за исключением особых случаев) не зависит от длительности выдержки образца в нагруженном состоянии. Такая разница в поведении резин и текучих полимерных систем носит тот же характер, что и различие в равновесном напряжении: в резинах оно сохраняется (теоретически) неограниченно долго, в текучих системах – всегда релаксирует до нуля.

Измерение обратимых деформаций, накопленных в полимере при его течении, обычно выполняется гораздо труднее, чем измерение высокоэластических деформаций резин. Однако огромный практический интерес и многообразие проявлений высокоэластичности текучих полимерных систем требуют выявления количественных закономерностей этого эффекта в зависимости от условий деформирования и природы полимерной системы.

Если в процессе установившегося течения в материале накоплены высокоэластические деформации, характеризующиеся значением упругого восстановления в условиях простого сдвига γ_e (при стесненном восстановлении), то за характеристику сопротивления материала упругим деформациям принимается модуль высокоэластичности

$$G = \frac{\tau}{\gamma_e}, \quad (6.119)$$

где τ – напряжение сдвига в условиях течения, предшествующего упругому восстановлению.

Высокоэластические свойства полимерных систем также характеризуются обратной величиной – равновесной податливостью:

$$I = G^{-1} = \frac{\gamma_e}{\tau}. \quad (6.120)$$

Значения констант G и I определяются совокупностью релаксационных свойств полимерной системы. Наиболее простым способом связь между релаксационными свойствами материала и его способностью к высокоэластическим деформациям устанавливается для вязкоупругих сред, свойства которых описываются соотношениями линейной теории вязкоупругости. Отвечающие этому случаю значения G и I обозначаются как G_0 и I_∞ . В данной ситуации равновесная податливость может быть выражена через релаксационный спектр системы следующим образом:

$$I_\infty = G_0^{-1} = \frac{\int_0^\infty \theta^2 F(\theta) d\theta}{\left(\int_0^\infty \theta F(\theta) d\theta \right)^2} = \frac{1}{\eta_0^2} \int_0^\infty \theta^2 F(\theta) d\theta, \quad (6.121)$$

где $F(\theta)$ – релаксационный спектр или спектр распределения времен релаксации; θ – время релаксации.

Следовательно, если из каких-либо теоретических соображений известен или экспериментально определен релаксационный спектр системы, то легко найти модуль высокоэластичности G_0 или равновесную податливость I_∞ . При выполнении соотношения (6.119) величины I_∞ и G_0 являются константами материала, не зависящими от режима деформирования, и поэтому высокоэластические деформации должны быть пропорциональны напряжениям сдвига. Это отвечает выполнению так называемого закона Гука при сдвиге.

Исходя из общих уравнений теории линейной вязкоупругости, равновесная податливость может быть также выражена непосредственно через экспериментально измеряемые характеристики системы: функцию релаксации $\phi(t)$ или компоненты динамического модуля. Так, справедлива следующая формула, с помощью которой равновесная податливость выражается через релаксационную функцию:

$$I_{\infty} = \frac{1}{\eta_0^2} \int_0^{\infty} t \varphi(t) dt = \frac{1}{\eta_0^2} \int_0^{\infty} t^2 \varphi(t) d \ln t. \quad (6.122)$$

Вязкость η_0 , входящая в формулы (6.121) и (6.122), представляет собой начальную (наибольшую ньютоновскую) вязкость, поскольку она выражается через релаксационный спектр линейного вязкоупругого тела как его первый момент.

Если экспериментально определяются компоненты комплексного динамического модуля G' и G'' (или податливости I' и I''), то может быть получен следующий ряд соотношений для γ_e :

$$\begin{aligned} \gamma_e = I_{\infty} \tau &= \lim_{\omega \rightarrow 0} (I' G'') = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{G' G''}{(G')^2 + (G'')^2} \right) = \\ &= \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{G'}{G''} \right) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \operatorname{tg} \delta. \end{aligned} \quad (6.123)$$

При замене G' и G'' их выражениями через спектральную функцию распределения времен релаксации получается формула (6.121).

Величина I_{∞} может также вычисляться, если известен закон релаксации касательных напряжений $\tau_R(t)$ после прекращения установившегося сдвигового течения. Поскольку $\int \tau_R(t) dt$ представляет собой $\gamma \int \theta^2 F(\theta) d\theta$, нетрудно с помощью выражения (6.121) получить соотношение

$$I_{\infty} = \frac{\dot{\gamma}}{\tau_s^2} \int_0^{\infty} \tau_R(t) dt = \frac{1}{\eta_0} \int_0^{\infty} \frac{\tau_R(t)}{\tau_s} dt, \quad (6.124)$$

где τ_s – напряжение, отвечающее режиму установившегося течения.

Таким образом, определение высокоэластических деформаций при течении вязкоупругой среды, описываемой соотношениями линейной теории вязкоупругости, так же, как и любых характеристик такой среды, выполняется с помощью понятия о спектре времен релаксации системы и может быть количественно проведено либо непосредственно путем нахождения предела функции ползучести при очень длительных нагружениях, либо с помощью записанных теоретических соотношений.

Высокоэластические деформации, отвечающие режиму установившегося течения, определяются скоростью деформации и температурой.

Общий характер изменения высокоэластических деформаций в зависимости от этих параметров показан на рис. 6.19.

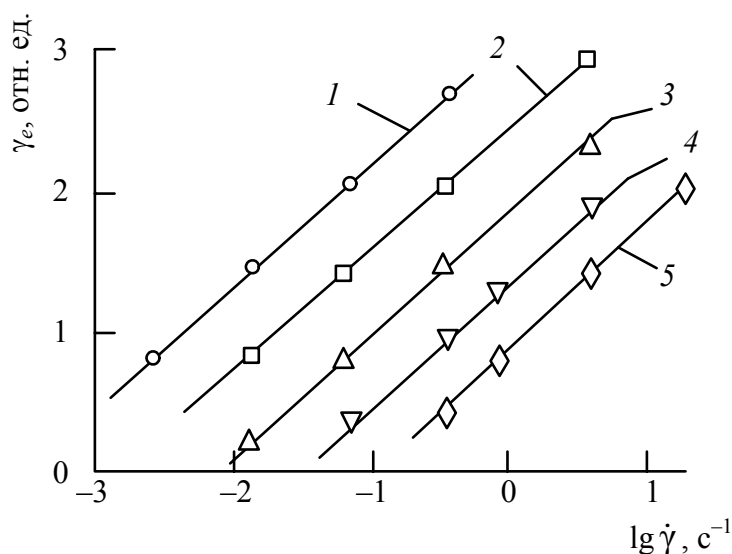


Рис. 6.19. Высокоэластические деформации при установившемся течении полиизобутилена при различных температурах:
1 – 22°C; 2 – 40°C; 3 – 60°C; 4 – 80°C; 5 – 100°C

Монотонный рост высокоэластических деформаций с повышением скорости сдвига характерен для всех исследованных случаев, причем тенденции к насыщению значений высокоэластической деформации не обнаружено.

Модуль высокоэластичности, являющийся количественной мерой упругости системы, как правило, увеличивается с повышением скорости сдвига (рис. 6.19), но можно ожидать, что при высоких скоростях сдвига произойдет насыщение значений модуля. Это иллюстрируется экспериментальными результатами (рис. 6.20), полученными для растворов полистирола в диэтилфталате. По-видимому, такой характер изменения модуля в зависимости от скорости сдвига является достаточно общим для полимерных систем, хотя экспериментально далеко не всегда удается достичь области значений постоянного модуля как при низких (G_0), так и при высоких (G_∞) скоростях сдвига.

Обобщенное представление зависимости модуля высокоэластичности от скорости сдвига и температуры достигается при использовании метода приведенных переменных. Применимость этого метода к обобщению результатов исследования высокоэластических свойств полимерной системы отражена на рис. 6.21.

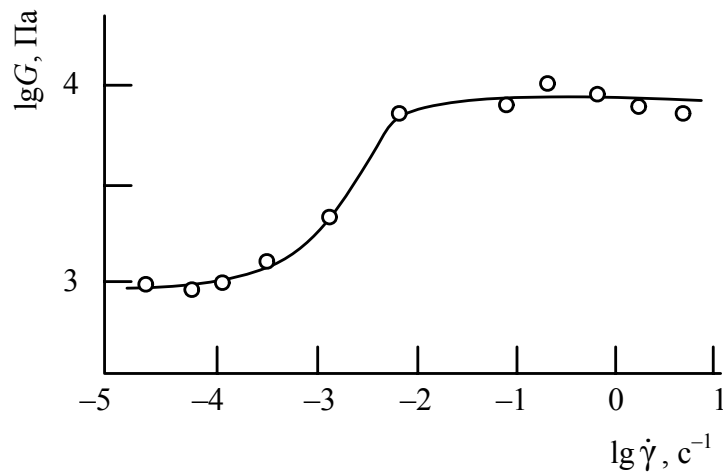


Рис. 6.20. Зависимость модуля высокоэластичности 60%-ного раствора полистирола в диэтилфталате от скорости сдвига

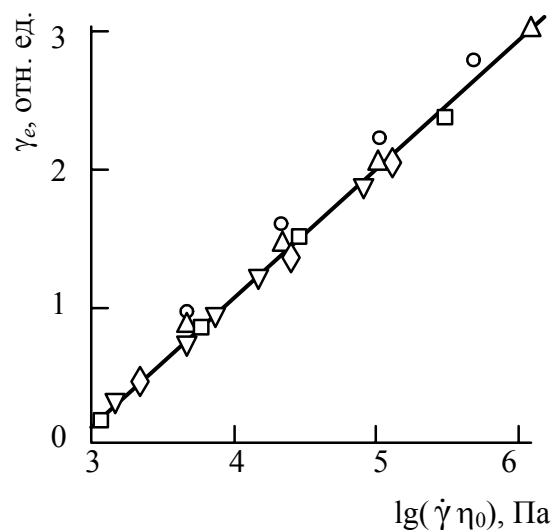


Рис. 6.21. Температурно-инвариантная зависимость высокоэластических деформаций полиизобутилена от скорости сдвига:
 \circ – 22°C; ∇ – 40°C; Δ – 69°C;
 \diamond – 80°C; \square – 100°C

Возможность приведения зависимостей $\gamma_e(\dot{\gamma})$ к одной зависимости от аргумента $\dot{\gamma} \eta_0$ свидетельствует о том, что фактором, определяющим высокоэластические деформации, являются в первую очередь напряжения, поскольку существует связь между аргументом температурно-инвариантных характеристик – произведением $\dot{\gamma} \eta_0$ – и напряжением сдвига. При одном и том же напряжении температура оказывает весьма слабое влияние на высокоэластические деформации.

Положение здесь в сущности такое же, как и для резин, для которых влияние температуры на их высокоэластические свойства (в пределах сохранения высокоэластического состояния) оказывается вторичным фактором по сравнению с напряжениями. Для резин, согласно энтропийной теории высокоэластичности, напряжения, отвечающие условию $\gamma_e = \text{const}$, линейно зависят от абсолютной температуры. Что касается текучих полимеров, то для них зависимость напряжений от температуры при $\gamma_e = \text{const}$ носит несколько более сложный характер. На рис. 6.22 приведены данные температурной зависимости высокоэластических свойств для полиизобутилена, где наблюдается рост напряжения с повышением температуры так же, как это происходит и в резинах, хотя зависимость $\tau(T)$ при $\gamma_e = \text{const}$ – слабо нелинейная.

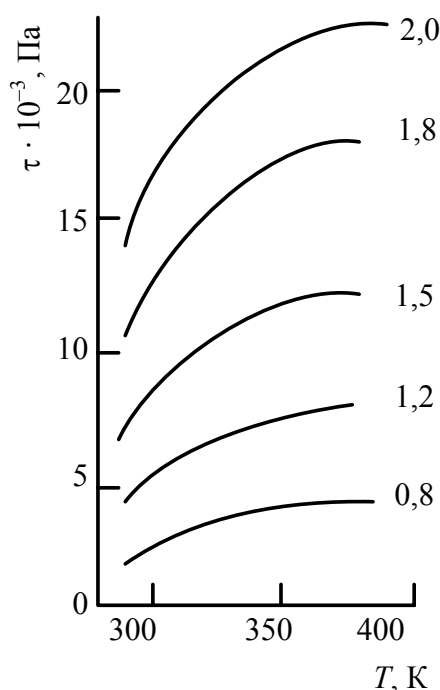


Рис. 6.22. Температурная зависимость высокоэластических свойств полиизобутилена

В более сложном случае для бутилкаучука ход зависимости τ от T – экстремальный, что обусловлено вторичным переходом, происходящим в этом полимере в области температур 60–80°C. Наконец, для некоторых растворов уменьшение модуля с повышением температуры обусловлено углубляющимся разрушением структуры системы под влиянием теплового движения.

6.5. Реологические свойства реактопластов и резиновых смесей

Вязкость реактопластов и резиновых смесей при температурах их переработки зависит не только от температуры и интенсивности деформирования, но и от времени из-за протекания реакции отверждения (вулканизации). Зависимость вязкости этих материалов от времени представлена на начальном участке плато t_* [19], как это показано на рис. 6.23.

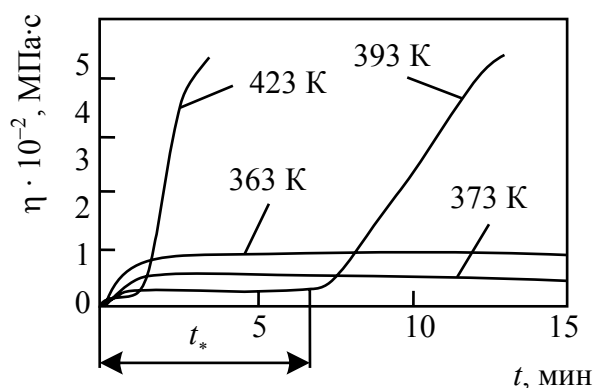


Рис. 6.23. Зависимость вязкости η реактопласта от времени t при различных температурах

За этим участком начинается интенсивный рост вязкости. В изотермическом режиме деформирования протяженность плато t_* (рис. 6.23) зависит от температуры T согласно уравнению Аррениуса:

$$t_* = t_0 \exp \frac{U}{RT}, \quad (6.125)$$

где t_0 и U — константы материала.

Величина U интерпретируется И. Ф. Канавцом как энергия активации реакции отверждения; ниже показано, что это вполне справедливо.

Аналогичные зависимости получены и для резиновых смесей, при этом плато вязкости называется временем подвулканизации (реже — временем скорчинга). Как протяженность плато, так и скорость последующего роста вязкости являются весьма важными характеристиками, определяющими соответственно максимально допустимое время, в течение которого материалу должна быть придана требуемая конфигурация, и время выдержки отформованного изделия в формующем инструменте для завершения реакции отверждения (вулканизации). Однако

вследствие явного непостоянства температуры материала во всех процессах его переработки соотношение (6.125) не применимо для предсказания величины t_* в реальных условиях переработки. Необходимые для этого зависимости (рис. 6.24) могут быть получены на основе следующих рассуждений. Очевидно, что все свойства материала при прочих фиксированных параметрах (температуре T , давлении p , интенсивности деформирования γ) являются однозначной функцией степени протекания химической реакции c (степени отверждения для реактопластов и степени вулканизации для резиновых смесей), т. к. последняя определяет структуру материала в данный момент времени. Таким образом, степень протекания реакции является одним из независимых параметров (наряду с T , p и γ), определяющих комплекс свойств материалов, в частности их вязкость η .

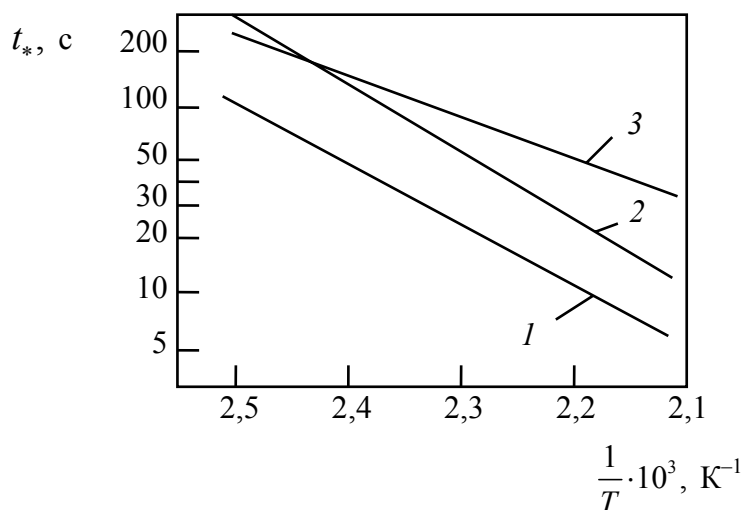


Рис. 6.24. Зависимость времени вязкотекучего состояния t_* от температуры:
 1 – волокнит; 2 – реактопласт ФФ202;
 3 – реактопласт ФФ2Э1

В работе [10] определяется вид $\eta(c)$ для реактопластов. Предполагается, что вязкость связана с температурой уравнением Аррениуса не только в области плато, но во всем временном интервале ее изменения, а также что предшествующее температурно-временное воздействие оказывает влияние на вязкость в данный момент времени t , т. к. от этого воздействия зависит степень протекания реакции к моменту t . Из этого предположения вытекает, что формула (6.125) должна принять следующий вид:

$$\eta(T, c) = \eta_0(c) \exp\left(\frac{E(c)}{RT}\right), \quad (6.126)$$

т. е. коэффициенты данной формулы должны быть функциями c .

Таким образом, для определения конкретного вида зависимости вязкости от степени протекания химической реакции, т. е. $\eta(c)$, необходимо, во-первых, знать вид $\eta_0(c)$ и $E(c)$ и, во-вторых, уметь определять c в каждый момент времени при протекании химической реакции в неизотермических условиях $T(t)$.

В работе [10] установлено, что кинетика реакции отверждения реактопластов на основе феноло-формальдегидной смолы подчиняется следующему уравнению:

$$\frac{dc}{dt} = k(T)(1-c)^{n_p}, \quad (6.127)$$

где n_p – порядок реакции.

$$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-U}{RT(t)}\right). \quad (6.128)$$

Значение $n_p \sim 1,4$ для большинства композиций.

Работы А. И. Леонова подтверждают применимость уравнения для резиновых смесей, причем приводятся значения $0,8 < n_p < 2,4$. Однако большинство исследователей придерживается мнения, что для основной массы резиновых смесей характерен диапазон $1 < n_p < 1,6$, причем превалирует значение $n_p \sim 1,4$.

Интегрирование уравнения (6.127) приводит к искомому выражению для определения $c(t)$ в сложных температурно-временных режимах:

$$c(t) = 1 - \left((1-c_0)^{1-n_p} + k_0(n_p-1) \int_0^t \frac{dt}{\exp\left(\frac{U}{RT(t)}\right)} \right)^{\frac{-1}{n_p-1}}, \quad (6.129)$$

где c_0 – начальная степень протекания реакции при $t = 0$.

Для реальных материалов c_0 может накапливаться уже в процессе их приготовления, например в процессе смешения на вальцах при приготовлении резиновых смесей и термореактивных композиций.

Из данных эксперимента, приведенных на рис. 6.25 видно, что функция $\eta(t)$ вполне удовлетворительно описывается формулой (6.126).

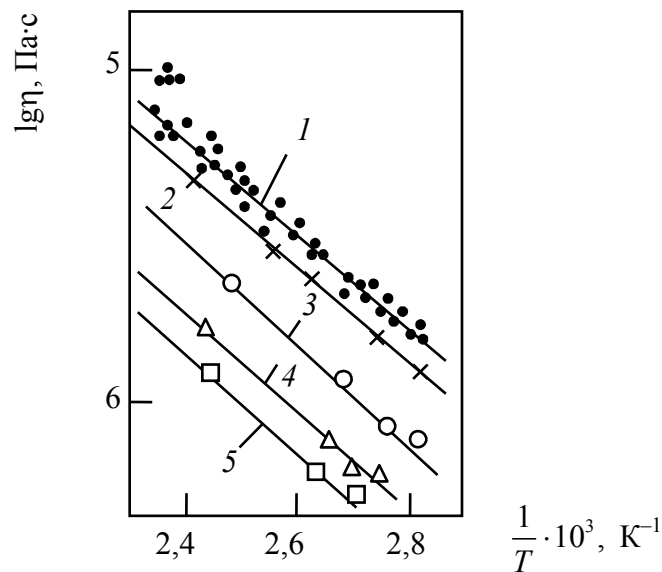


Рис. 6.25. Зависимость вязкости η реактопласта ФФ202 от температуры T при различных степенях отверждения:
 1 – 0; 2 – 0,745; 3 – 0,890;
 4 – 0,928; 5 – 0,938

Как видно из рис. 6.26, значение E практически не зависит от степени отверждения; предэкспоненциальный множитель $\eta_0(c)$ на первых стадиях протекания реакции также не зависит от c , однако после достижения значения $c = 0,837$, соответствующего концу плато, наблюдается интенсивный рост вязкости.

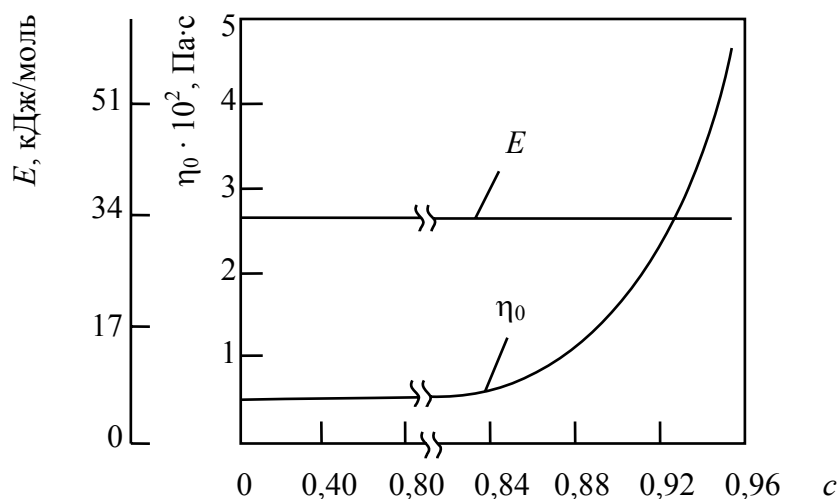


Рис. 6.26. Зависимость коэффициентов формулы (6.129) от степени отверждения c

Удовлетворительное объяснение этого, казалось бы, аномального явления заключается в особенностях механизма реакции, а также в особенностях сдвигового поведения реактопластов, являющихся высоконаполненными суспензиями. Во-первых, начальные стадии реакции протекают не в направлении общего роста молекулярной массы смолы, а в направлении сужения спектра молекулярно-массового распределения за счет увеличения молекулярной массы более подвижных низкомолекулярных фракций. Во-вторых, вязкость композиций в гораздо большей степени определяется сцеплением частиц наполнителя, образующих структуры каркасного типа, чем вязкостью связующего, поэтому чтобы эффект роста вязкости композиции стал ощутим, необходимо существенное увеличение вязкости связующего, соответствующее достижению такого значения c , при котором реакция идет уже преимущественно в направлении образования сшитой структуры. Наконец, в-третьих, реакция протекает в микрогетерогенной среде и характеризуется существенной микронеоднородностью степени протекания. Центрами наиболее высокой степени отверждения являются монокристаллы уротропина (отвердителя). Вязкость связующего начинает возрастать в первую очередь в этих микрообластях. Однако рост вязкости композиции становится заметным, видимо, тогда, когда размер этих областей оказывается соизмеримым с характерным размером частиц наполнителя.

Подтверждением правильности приведенного объяснения является значительное отставание роста содержания нерастворимого продукта (со сшитой структурой) от степени отверждения (рис. 6.27). Более того, установлено, что начало роста содержания нерастворимого продукта соответствует значениям степени протекания реакции от 0,78 до 0,88. Именно в этом диапазоне лежит значение $c = 0,837$, соответствующее началу интенсивного роста вязкости материала. Величина c определялась по массе выделившегося продукта реакции (аммиака).

Для резиновых смесей представление функции $\eta(T, c)$ в виде зависимости (6.124) также правомерно. И здесь E практически не зависит от c . Однако следует отметить значительные различия в виде функции $\eta_0(c)$ для реактопластов и резиновых смесей.

В работах Б. А. Догадкина отмечается, что рост вязкости практически всех ненаполненных резиновых смесей начинается в момент присоединения 0,4–0,5% серы, а наполненных – 0,25–0,3%, что соответствует степени протекания реакции при «насыщающем» содержании серы, равном примерно 1–1,5%, в то время как для новолачных

феноло-формальдегидных реактопластов она равна примерно 85%. Это возможно, если учесть, что молекулярная масса каучуков примерно в 100–400 раз выше средней молекулярной массы смолы и для начала потери текучести каучука требуется реализовать примерно в столько же раз меньшее число элементарных актов сшивания. Таким образом, учитывая, что большинство резиновых смесей содержит не более 2–3% серы (т. е. примерно в 10 раз меньше ее «насыщающего» содержания), можно считать, что значение c для них составляет примерно 0,1. В связи с этим функция $\eta_0(c)$ в области ее роста для этих смесей оказывается более пологой, чем для реактопластов, что, в частности, отражает гораздо более медленное, чем у реактопластов, возрастание вязкости в процессе вулканизации.

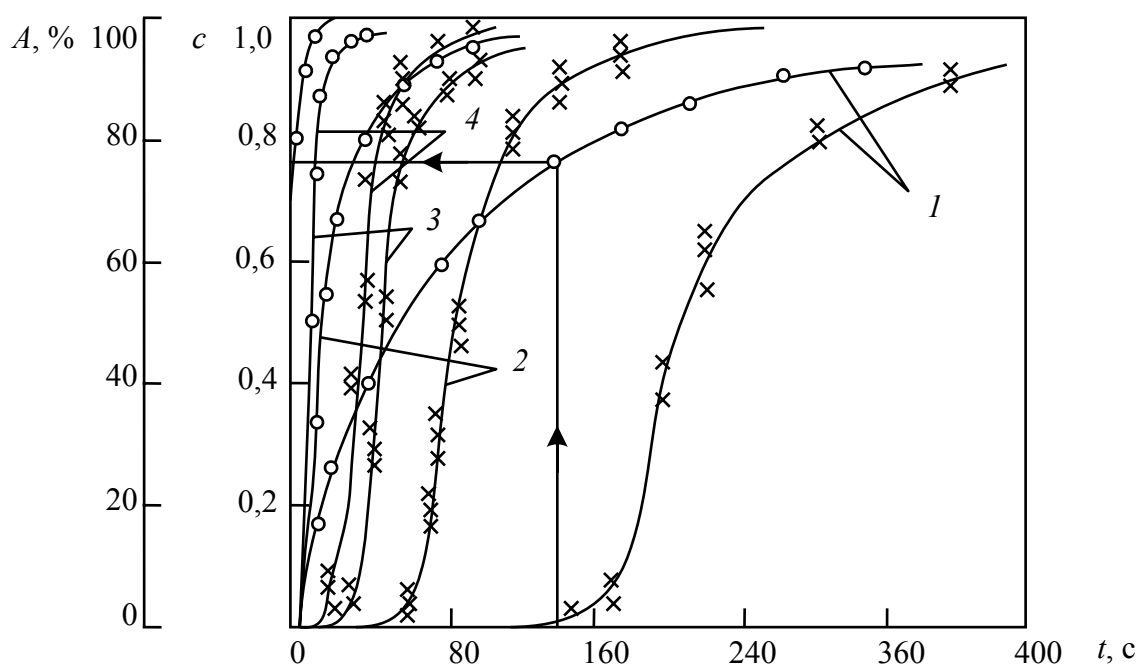


Рис. 6.27. Зависимость степени протекания реакции c (\circ) и соответствующего ей содержания нерастворимых веществ A (\times) в реакционной смеси (новолачная феноло-формальдегидная смола марки 18 + уротропин) от продолжительности протекания реакции t при температуре T :
1 – 413 К; 2 – 433 К; 3 – 453 К; 4 – 473 К

Зависимость (6.126) в сочетании с формулой (6.129) позволяет судить о поведении термореактивных композиций в процессах их переработки. Однако в производственных условиях определение констант химической кинетики c_0 , n_p , k_0 , а также функции $\eta_0(c)$ затруднено.

В инженерной практике в большинстве случаев как при выборе рационального сочетания конструктивных параметров проектируемого оборудования, так и при подборе оптимальных технологических параметров процессов переработки (например при литье под давлением – выбор максимально допустимого времени заполнения литьевой формы) оказывается достаточным знать только протяженность плато вязкости в конкретных сложных температурно-временных режимах переработки материала.

Поскольку плато вязкости t_* в соответствии с установленным видом функции $\eta_0(c)$ однозначно связано с вполне определенной степенью отверждения (вулканизации) c_* , то для определения t_* возможно использование формулы (6.129), которую для этого представим следующим образом:

$$\frac{1}{(1-n_p)k_0} \left((1-c_0)^{1-n_p} - (1-c_*)^{1-n_p} \right) = I_*, \quad (6.130)$$

где

$$I_* = \int_0^{t_*} \exp\left(\frac{-U}{RT(t)}\right) dt. \quad (6.131)$$

Поскольку в левую часть равенства (6.130) входят величины, постоянные для данной композиции, то очевидно, что правая часть (6.131), содержащая t_* и обозначенная I_* , не зависит от вида функции $T(t)$, т. е. должна иметь для данной композиции постоянное значение при любом режиме $T(t)$. Более того, величина I при произвольных значениях времени t (так же как и c) однозначно определяет степень протекания реакции, т. к. для данного материала она однозначно связана с величиной c . С этой точки зрения I может быть независимым параметром состояния, полностью эквивалентным c . Справедливость этого положения для реактопластов доказана экспериментально. В работе величина I используется для представления зависимости вязкости термореактивной композиции ФФ202 от степени ее отверждения, причем показано, что вид функции $\eta(I)$ не зависит от температурно-временного и деформационного режимов проведения реакции отверждения.

Для резиновых смесей экспериментальное доказательство постоянства значения I_* для данного материала в любом режиме $T(t)$ приведено в работах А. И. Леонова [10]. Таким образом, выражение (6.130) является критерием оценки протяженности плато вязкости в любом

температурно-временном режиме проведения реакции отверждения (вулканизации). Для определения t_* по этому критерию достаточно знать I_* и U , которые могут быть вычислены из данных двух вискозиметрических опытов в изотермическом режиме при различных T_1 и T_2 по формулам, вытекающим из формулы (6.129), при условии $T = \text{const}$:

$$U = R \frac{\ln \frac{t_{*1}}{t_{*2}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}; \quad I_* = t_{*1} \exp\left(\frac{-U}{RT_1}\right). \quad (6.132)$$

6.6. Реологические свойства высоконаполненных полимерных композиций

Многие полимерные композиции, в частности реактопласты и резиновые смеси, содержат значительные количества наполнителей (до 100% по отношению к полимерной основе и более), присутствие которых оказывает существенное влияние на вязкость материалов.

Из формул (6.126) и (6.132) вытекает, что функция $\eta(c, T, \dot{\gamma})$ может быть представлена следующим образом:

$$\eta(c, T, \dot{\gamma}) = \eta_0(0) f_1(c) f_2(T) f_3(\dot{\gamma});$$

$$f_1(c) = \frac{\eta_0(c)}{\eta_0(0)}; \quad f_2(T) = \exp\left(\frac{E}{RT}\right); \quad f_3(\dot{\gamma}) = \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0}\right)^{n-1}, \quad (6.133)$$

где $\eta_0(0)$ – коэффициент, имеющий физический смысл вязкости при $c = 0$, $T \rightarrow \infty$, $\gamma = \gamma_0$.

Экспериментально подтверждено, что зависимость вязкости от степени наполненности резиновой смеси может быть учтена введением в выражение (6.133) (записанно для каучука – основы данной смеси) сомножителя в виде функции $f_4(\varphi)$, где φ – объемное содержание наполнителя (при $\varphi = 0$ функция $f_4(\varphi) = 1$). Для неактивных наполнителей выражение $f_4(\varphi)$ может быть представлено формулой, полученной Эйнштейном для вязкости суспензий:

$$f_4(\varphi) = 1 + \alpha\varphi; \quad \alpha = 5/2. \quad (6.134)$$

Считается, что для низковязких резиновых смесей при течении их в каналах перерабатывающего оборудования и испытательных прибо-

ров не характерны сколько-нибудь заметные скорости пристенного скольжения. В отличие от резиновых смесей течение реактопластов в каналах при больших скоростях сопровождается интенсивным пристенным скольжением. Причины столь различного поведения этих материалов заключаются в следующем.

Физико-химическое состояние расплавов реактопластов, в частности композиции на основе феноло-формальдегидной смолы ФФ202, рассматриваемой в дальнейшем в качестве характерного примера, качественно отличается от состояния резиновой смеси. Связующее композиции (например феноло-формальдегидная смола) представляет собой низкомолекулярный продукт (разброс молекулярных масс промышленного продукта составляет от 400 до 1200) с вязкостью при температурах переработки в тысячи раз меньшей, чем вязкость резиновых смесей и самой термореактивной композиции. Высокая вязкость термореактивной композиции ФФ202 обеспечивается в основном большим содержанием наполнителя – древесной муки, имеющей волокнистую структуру при значительных размерах частиц. Вязкость этой системы, представляющей собой высоконаполненную суспензию, определяется характером взаимодействия частиц наполнителя со связующим, поэтому при деформировании такой системы присущи аномальные явления, обусловленные разрушением «каркаса», состоящего из соединенных друг с другом частиц наполнителя.

На рис. 6.28 приведен вид функции $\eta(\dot{\gamma})$ для реактопласта, определенной методом капиллярной вискозиметрии в области больших расходов, которым соответствует область $\dot{\gamma} > 10^4 \text{ с}^{-1}$.

Неидентичность функций $\eta(\dot{\gamma})$ при различных диаметрах капилляров может быть обусловлена прежде всего наличием значительного пристенного скольжения.

Детальный анализ возникновения и развития пристенного скольжения, а также сопутствующих ему структурных изменений в массе деформируемого материала выполнялся на вискозиметрах трех типов. Нижний диапазон скоростей сдвига (от 10^{-3} до 10^0 с^{-1}) изучался в экспериментах на ротационном вискозиметре «конус – плоскость», верхний предел диапазона скоростей сдвига в этом случае был ограничен отсутствием жесткого термостатирования. В приборе использованы рифленные рабочие органы, исключаяющие явление пристенного скольжения.

Область скоростей сдвига от 10^1 до 10^2 с^{-1} исследовалась в опытах на ротационном вискозиметре «цилиндр – цилиндр», имеющем в отличие от предыдущего вискозиметра жесткое жидкостное термостатирование

рабочих органов. Опыты проводились на рифленом комплекте цилиндров. Верхний предел скорости сдвига в данном случае был ограничен как возможностями привода, так и диссипативными тепловыделениями, снижающими точность температурного контроля деформируемого материала.

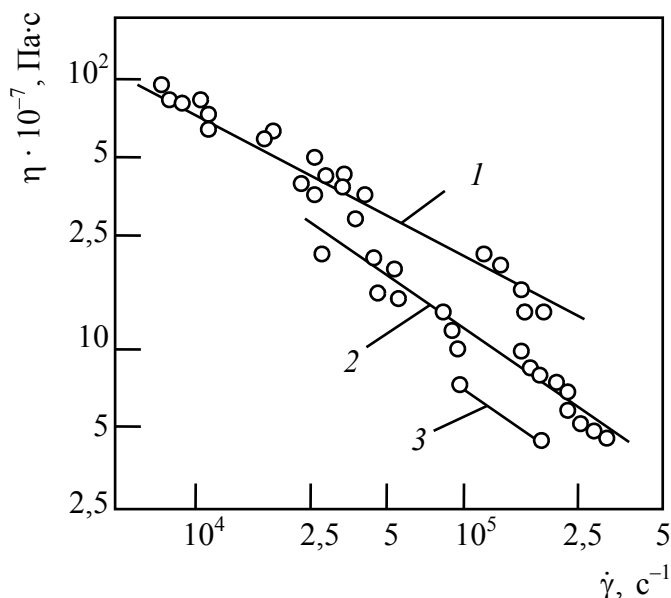


Рис. 6.28. Зависимость η термореактивной композиции на основе феноло-формальдегидной смолы с древесным наполнителем от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при различных диаметрах капилляров: 1 – $2 \cdot 10^{-3}$ м; 2 – 10^{-3} м; 3 – $5 \cdot 10^{-4}$ м

Область скоростей сдвига от 10^2 до 10^4 с $^{-1}$ изучалась методом капиллярной вискозиметрии.

Кривые течения, полученные на вискозиметре «конус – плоскость», приведены на рис. 6.29.

Как видно в области $\dot{\gamma} < 1$ с $^{-1}$ зависимость вязкости от температуры и скорости сдвига удовлетворительно описывается функциями $f_2(T)$ и $f_3(\dot{\gamma})$, вид для которых определен уравнением (6.133) со следующими значениями входящих констант: $\eta = 0,154$; $\eta_0(0) = 11,2 \cdot 10^{-1}$ Па·с; $E = 35,5$ кДж/моль. Опыты на этом приборе в режиме релаксации напряжений при остановленном подвижном конусе после деформирования при различных $\dot{\gamma}$ и T показали, что четко выраженные предельные напряжения сдвига бингамовского типа, значения которых могли бы быть достоверно измерены, практически отсутствуют.

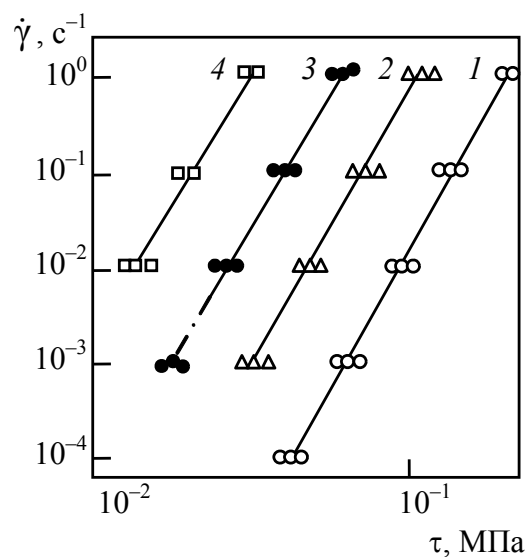


Рис. 6.29. Кривые течения материала ФФ202
(не содержащего отверждающего агента уротропина)
в области плато вязкости, полученные на вискозиметре
«конус – плоскость» при температурах:
1 – 368 К; 2 – 393 К; 3 – 413 К; 4 – 433 К

Кривые течения, полученные на вискозиметре «цилиндр – цилиндр», показаны на рис. 6.30.

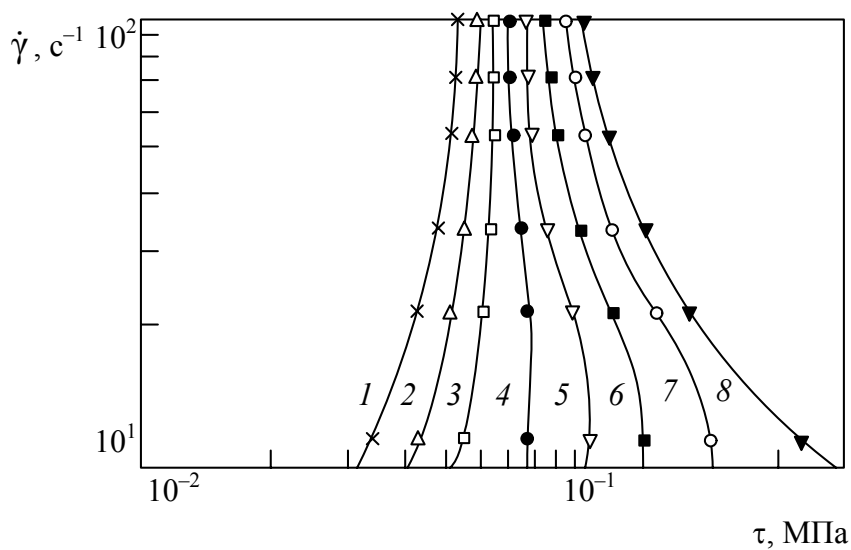


Рис. 6.30. Кривые течения материала ФФ202
в области плато вязкости, полученные на вискозиметре
«цилиндр – цилиндр» при температурах:
1 – 453 К; 2 – 443 К; 3 – 433 К; 4 – 423 К; 5 – 413 К;
6 – 403 К; 7 – 393 К; 8 – 383 К

При высоких температурах (413–453 К) вид кривых течения подобен показанным на рис. 6.29. Однако с уменьшением температуры (с ростом напряжения сдвига τ) наблюдается трансформация вида кривых, которые, принимая сначала S-образную форму, приобретают затем форму, отвечающую явлению «сверханомалии» вязкости (уменьшение τ с ростом $\dot{\gamma}$). Для выяснения причины такой трансформации вида кривых был проведен сравнительный микроанализ структуры материала образцов, соответствующих кривым 1, 2 и кривым 6–8 при $\dot{\gamma} = 20 \text{ с}^{-1}$ (рис. 6.30). Процесс деформирования прекращался при одновременном резком охлаждении образцов. Последние вынимались из рабочего органа вискозиметра без разрушения. Выполнялись тонкие кольцевые срезы образцов, анализ которых показал, что при деформировании в аномальной области кривой течения структура материала однородна. В случае деформирования в сверханомальной области у образцов наблюдалась весьма узкая (в 7–10 раз более тонкая, чем толщина образцов, составлявшая 2 мм) кольцевая область, материал которой был сильно обеднен наполнителем (древесной мукой) в сравнении с основной массой материала образца.

Таким образом, было установлено, что по мере роста интенсивности деформирования в массе образца происходит полный разрыв «каркаса», построенного из наполнителя, и образуется узкий слой, заполненный смолой, вязкость которой в тысячи раз меньше вязкости основной структуры материала. Образование этого слоя выглядит как нарушение сплошности образца, как «внутренний срыв», когда две как бы независимые части образца движутся друг относительно друга с различными линейными скоростями, что внешне очень похоже на пристенное скольжение.

Как видно из кривых течения, процесс образования внутреннего срыва не является скачкообразным. Он развивается с ростом скорости сдвига в пределах примерно одного десятичного порядка по 7 и выражается в прогрессивно уменьшающейся степени сцепления частиц муки в области срыва и затем в росте ширины этой области до некоторого предельного значения. Следовательно, явление сверханомалии вязкости в данном случае не связано со структурными изменениями во всей массе образца. Оно является локальным, поэтому положение его в массе деформируемого материала весьма важно. Например, расход расплава в случае течения через канал зависит от положения поверхности «внутреннего срыва» относительно центра этого канала.

Можно предположить, что при течении материала в капиллярах образование «внутреннего» срыва наиболее вероятно у стенки канала,

т. е. в области максимальных напряжений сдвига τ , так что в этом случае внешне явление «внутреннего срыва» полностью аналогично явлению пристенного скольжения, и при проведении вискозиметрических исследований капиллярным методом эти два явления не могут быть разделены.

Опыты по капиллярной вискозиметрии проводились с целью количественной оценки этого суммарного эффекта на наборе капилляров с диаметром от 1 до 5 мм с интервалом 1 мм. Неинвариантность полученных при этом кривых течения от диаметра капилляра подтверждает наличие отмеченного эффекта в пристенной области канала (рис. 6.31, *a*).

В уравнении расхода через круглый канал при наличии скорости пристенного скольжения V_c появляется дополнительное слагаемое:

$$Q = \pi R^2 V_c + \frac{\pi R^3}{\tau_c^3} \int_0^{\tau_c} \tau^2 f(\tau) d\tau. \quad (6.135)$$

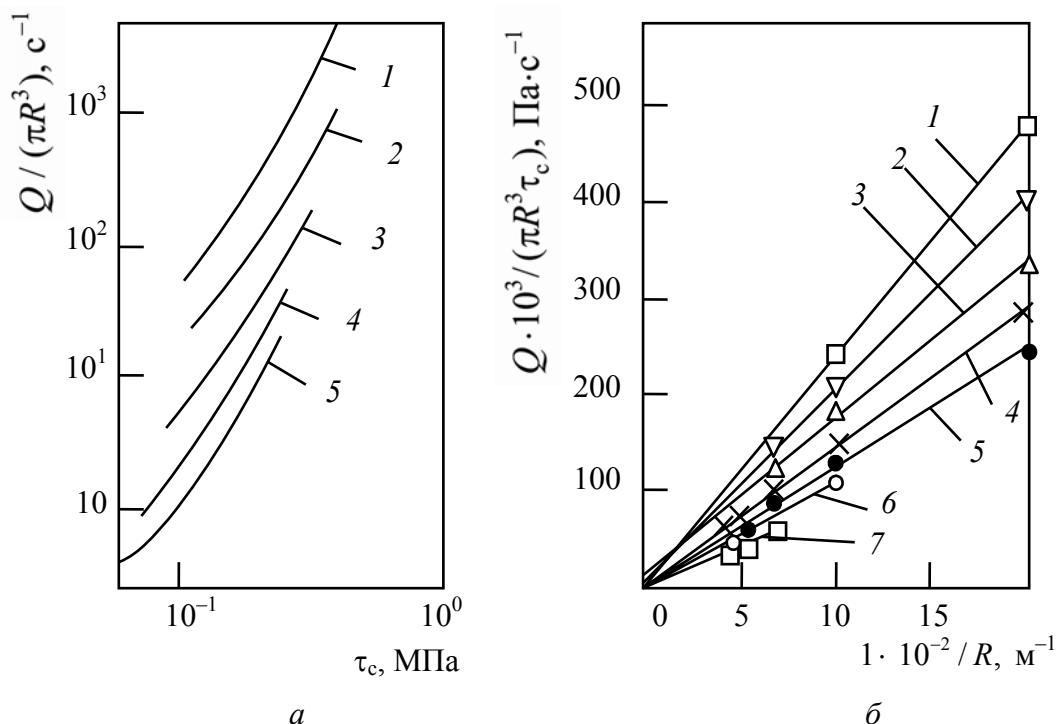


Рис. 6.31. Зависимость $Q / (\pi R^3)$ от напряжения сдвига на стенке канала τ_c (*a*) и представление этих данных в координатах для ряда фиксированных значений τ_c (*б*).

Значения диаметра капилляра (*a*), мм: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4; 5 – 5.
Значения напряжений сдвига на стенке капилляра (*б*), МПа: 1 – 0,398; 2 – 0,316; 3 – 0,251; 4 – 0,200; 5 – 0,158; 6 – 0,126; 7 – 0,100

Преобразуем это выражение следующим образом:

$$\frac{Q}{\pi R^3 \tau_c} = \frac{V_c(\tau_c)}{\tau_c} \frac{1}{R} + \frac{1}{\tau_c^4} \int_0^{\tau_c} \tau^2 f(\tau) d\tau. \quad (6.136)$$

Отсюда видим, что при $R \rightarrow \infty$ первое слагаемое (вклад в общий расход, вносимый скоростью пристенного скольжения) стремится к нулю.

Таким образом, если при ряде фиксированных значений τ , используя кривые течения (рис. 6.31, а), построить кривые в координатах $Q / (\pi R^3 \tau) - 1 / R$ и экстраполировать их до значения $1 / R$, то эти кривые, пересекаясь с осью $Q / (\pi R^3 \tau)$, отсекут на ней отрезок, величина которого равна второму слагаемому (6.136), т. е. вкладу в общий расход, вносимому сдвиговым течением массы материала. Результат этой операции приведен на рис. 6.31 (б), из которого видно, насколько мал вклад в общий расход, обусловленный вязким течением (второе слагаемое уравнения (6.136)), по сравнению с вкладом, вносимым скоростью пристенного скольжения. Оцененные таким образом среднерасходные скорости V_v , обусловленные вязким течением, в диапазоне величины $Q / (\pi R^3)$ от $2 \cdot 10^1$ до 10^4 с^{-1} в 10–100 раз меньше скоростей пристенного скольжения. Это свидетельствует о практически «пробковом» режиме течения с плоским профилем скорости в реальных каналах промышленного оборудования. Поэтому при практических расчетах, связанных с определением расхода через каналы, оказывается возможным с достаточной степенью точности пренебрегать скоростью V_v .

Таким образом, практическую ценность приобретают не истинные кривые течения $\gamma(\tau, T)$, а зависимости $V_c(\tau_c, T)$, которые и определены из первичных данных (при условии пренебрежения скоростью V) как зависимости $Q / (\pi R^2) = f(\tau_c, T)$, приведенные на рис. 6.32.

По форме кривые близки к степенной функции и удовлетворительно описываются уравнением

$$\tau_c = k_c V_c^s; \quad k_c = k_{c0} \exp\left(\frac{E_c}{RT}\right), \quad (6.137)$$

где s , k_{c0} , E_c – константы, которые для композиции ФФ202 равны: $s = 0,536$; $k_{c0} = 0,158 \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^{s+2}$; $E_c = 9,14 \text{ кДж} / \text{моль}$.

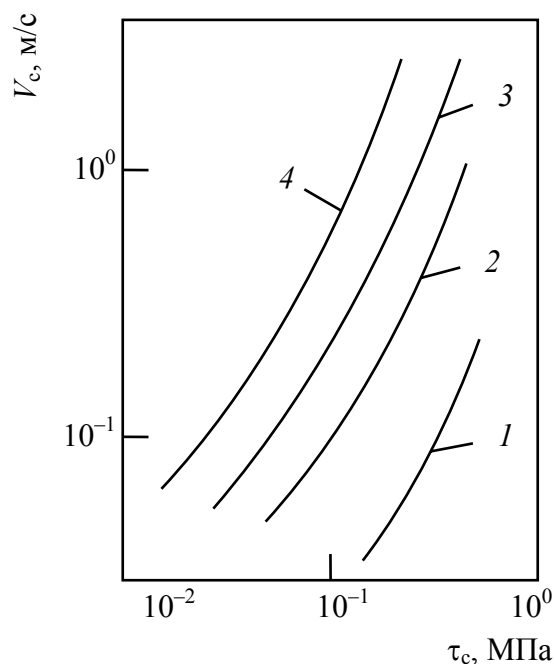


Рис. 6.32. Зависимость скорости пристенного скольжения V_c от напряжения сдвига τ_c на стенке канала и температуры T :
 1 – 368 К; 2 – 393 К;
 3 – 413 К; 4 – 433 К

Константа E_c в данном случае теряет свой первоначальный физический смысл энергии активации вязкого течения; она является активационной характеристикой совокупного процесса пристенного скольжения и внутреннего срыва.

6.7. Особенности реологических свойств композиционных материалов с длинноволокнистым наполнителем

Наличие длинноволокнистого наполнителя в расплаве вызывает ряд эффектов, отличающих процесс течения указанных композиционных материалов от течения чистых полимеров, а также композиций с порошкообразным наполнителем. Это связано с процессами ориентации наполнителя и его разрушения, разделения наполнителя и полимера и образования характерных слоев, а также со специфичным влиянием на реологические свойства волокон наполнителя, имеющего размеры, сравнимые с размерами каналов, в которых происходит течение композиции.

С формальной точки зрения в большинстве случаев введение волокнистого наполнителя приводит к повышению вязкости композиции,

однако в ряде случаев отмечаются исключения из этого правила. Так, в работах М. Л. Фридмана отмечается резкое отличие вязкости композиции от вязкости полимера в области малых скоростей сдвига и резкое уменьшение влияния стекловолнистого наполнителя в области высоких скоростей. Подчеркивается, что при содержании волнистого наполнителя до 10% (масс.) вязкость композиции практически не отличается от вязкости чистого полимера. Указанные особенности реологических свойств волнистых композиций объясняются спецификой поведения наполнителя в процессе деформирования расплава. При анализе необходимо выделить процессы течения композиций с высокой концентрацией наполнителя, а также малой и большой длиной волнистого наполнителя.

Для волнистых суспензий образование сплошной сетки каркаса наблюдается при малых значениях концентрации наполнителя. Так, образование сетки капроновых волокон диаметром 0,023 мм и длиной 1,25 мм в смоле ЭД-5 наблюдалось при концентрации наполнителя начиная с 5%.

В процессе течения волнистых суспензий с малой концентрацией наполнителя в области малых скоростей сдвига наблюдается течение с проскальзыванием «зацеплений» волокон только до некоторого критического напряжения, определяемого прочностью сетки. При высоких скоростях сдвига происходит разрушение сетки, разрозненные части каркаса уплотняются, комкаются, приобретают эллипсоидальную форму с соответствующей ориентацией волокон в комках, которые при сдвиговом течении вращаются и деформируются. При больших скоростях сдвига происходит распад крупных комков на более мелкие, эффективность наполнения системы снижается. Происходит переход жидкости от квазиоднородной к неоднородной.

В процессе течения подводимая энергия затрачивается не только на деформирование среды, но и на разрушение структуры, после чего запасается в среде, что вызывает восстановление структуры после окончания деформирования.

Несколько другой механизм квазиоднородной жидкости к неоднородной наблюдается при течении высоконаполненных композиций с длинноволнистым наполнителем при содержании наполнителя 20–50%.

Как и в случае малого содержания наполнителя, в статистическом состоянии в композиции образуется пространственная сетчатая структура (каркас), обладающая определенной внутренней прочностью и

упругостью за счет сцепления как между волокнами наполнителей (преобладают, по-видимому, механические силы трения), так и между наполнителем и стенкой канала. Прочность каркаса, очевидно, возрастает с увеличением концентрации наполнителя.

При течении композиции при небольших скоростях сдвига может происходить скольжение волокон по стенкам камеры. При этом каркас полностью сохраняется в объеме полимера, но деформируется у стенок канала. Поскольку различие между силами трения волокон наполнителя друг по другу и по стенкам канала не очень велико, деформация композиции происходит по всему объему материала. Проявление эффекта пристенного скольжения в области малых скоростей деформации, вероятно, незначительно.

С увеличением скорости сдвига характер скольжения «наружных» волокон несколько меняется. Ввиду отжатия диспергирующей смолы к стенке канала их скольжение происходит по слою расплава полимера. Волокна ориентируются, но еще не вырываются из основной массы. При этом вследствие уменьшения трения наружных волокон сдвиг локализуется в пристенном слое.

Таким образом, могут образовываться две характерные области: пристенный слой с характерной толщиной δ , в котором движется диспергирующая жидкость, и область «сдвига», в которой сосредоточена вся масса волокон. Сетка волокон подвергается лишь упругой деформации как в случае течения между коаксиальными цилиндрами, так и в случае течения в трубе. Принимая для высокопористой эластичной среды (сетки волокон) коэффициент Пуассона равным нулю, уравнение состояния можно записать в следующем виде:

$$\sigma_{ij} = 2\xi\varepsilon_{ij}(1 - \varepsilon_{\alpha\alpha}) + 4\chi\varepsilon_{i\alpha}\varepsilon_{\alpha j}, \quad (6.138)$$

или для случая $\chi = \xi$

$$\sigma_{ij} = 2\xi(\varepsilon_{ij}(1 - \varepsilon_{\alpha\alpha}) + 2\varepsilon_{i\alpha}\varepsilon_{\alpha j}), \quad (6.139)$$

где σ_{ij} – эффективные напряжения в сетке волокон; ε_{ij} – конечные деформации сетки волокон; χ, ξ – упругие константы.

Решение задачи о течении волокнистой суспензии в зазоре между двумя коаксиальными цилиндрами, имеющими радиус наружного цилиндра r_n и внутреннего r_b , позволяет определить безразмерную толщину пристенного слоя $\delta_b = \delta / r_b$, где δ – толщина пристенного слоя, как

$$\delta_6^3 = \frac{\omega^2 \eta^2 (h^2 - 1)}{8G_1 h^2 (h^2 + 1)}, \quad (6.140)$$

где ω – угловая скорость внутреннего цилиндра; η – вязкость диспергирующей среды; G_1 – эффективный модуль упругости при сдвиге; $h = r_n / r_v$ (соотношение радиусов).

Существуют некоторые особенности течения волокнистых суспензий в каналах различной формы. При «стержневом» течении волокнистой суспензии в цилиндрических каналах средняя скорость течения может зависеть от разности скоростей фаз в «ядре течения», но эффективные модули упругости при стержневом течении, равные $E_1 = \mu^2 / (\chi / \varepsilon - 1)$ для уравнения состояния (6.138) и $E_2 = \xi$ для уравнения состояния (6.140), не зависят от радиуса канала. В то же время при деформировании в зазоре между коаксиальными цилиндрами в области неподвижной сетки волокон разность скоростей фаз равна нулю, но эффективные упругие модули при сдвиге зависят от соотношения радиусов h :

$$G_1^2 = \xi^2 \left(\frac{4\chi}{\xi} - 3 - h^{-2} \right); \quad G_2^2 = \xi^2 (1 - h^{-2})^{-1}. \quad (6.141)$$

При дальнейшем увеличении скорости сдвига наружные волокна могут разрушаться или вырываться из основной массы, диспергироваться в расплаве полимера в пристенном слое.

Предельное напряжение τ^* , при котором начинается разрушение сетки волокон, может быть найдено из уравнения

$$\omega^* = \frac{(\tau^*)^3 (h^2 - 1)}{8\eta G_1^2 h^2 (h^2 + 1)}. \quad (6.142)$$

Приведенные на рис. 6.33 реологические кривые (1–5) стекловолокниста типа ДСВ-2-Р-2М и волокниста марки ФФ2У1 на основе хлопковых нитей (со средней длиной волокон наполнителя 10 и 15 мм соответственно) имеют три ярко выраженных участка.

В области низких скоростей сдвига (область А на рис. 6.33) течение композиции может быть описано степенным реологическим уравнением вида (6.142). Однако даже в области малых скоростей деформации реологические кривые неинвариантны относительно размеров канала, в котором происходит течение расплава. Причем в случае течения в цилиндрических каналах реологические кривые смещаются

в сторону более высоких скоростей сдвига с уменьшением диаметра канала. В значительной мере это объясняется различной ориентацией наполнителя в канале. При течении в каналах ориентация складывается в основном во входной зоне и определяется ее конфигурацией. Однако несмотря на это можно отметить, что при течении композиции в каналах, размеры которых больше 0,8 средней длины частиц наполнителя, ориентация волокон напоминает «линии течения». При упомянутых размерах меньше 0,35 наполнитель ориентируется в направлении течения.

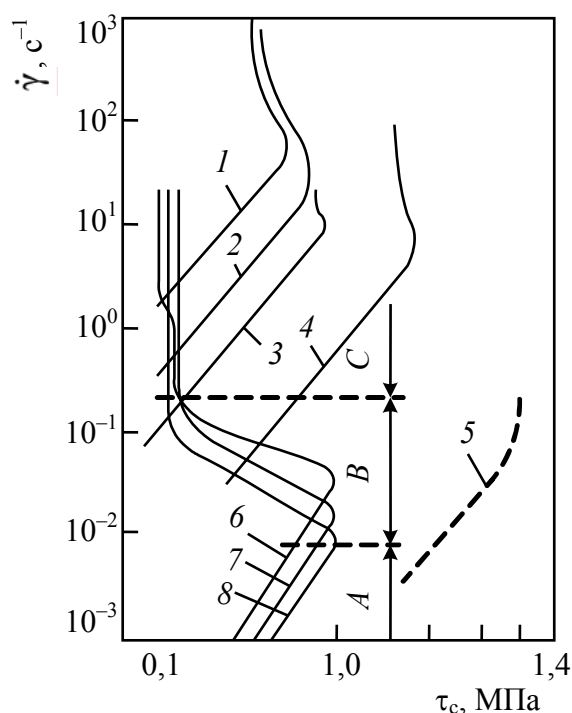


Рис. 6.33. Зависимость скорости сдвига $\dot{\gamma}$ от напряжения сдвига τ_c для композиций с длиноволокнистым наполнителем:
 1–5 – ДСВ-2-Р-2М (363 К; диаметр канала: 1 – 3,5 мм; 2 – 5 мм; 3 – 8 мм; 4 – 10 мм; 5 – неориентированный наполнитель);
 6–8 – волокнит марки ФФ2У1 (6 – 413 К, 7 – 403 К, 8 – 383 К)

Как уже отмечалось ранее, по достижении некоторого предельного напряжения сдвига наблюдается образование пристенного слоя, причем его структура, характеристики определяются как граничными условиями течения, так и размерами и физико-механическими свойствами волокнистого наполнителя.

На рис. 6.34 представлены схемы характерных слоев, образующихся при течении с достаточно высокими скоростями расплава ДСВ-2-Р-2М в цилиндрическом канале (рис. 6.34, а) и волокнита марки ФФ2У1 в зазоре ротационного вискозиметра ППР-1 (рис. 6.34, б).

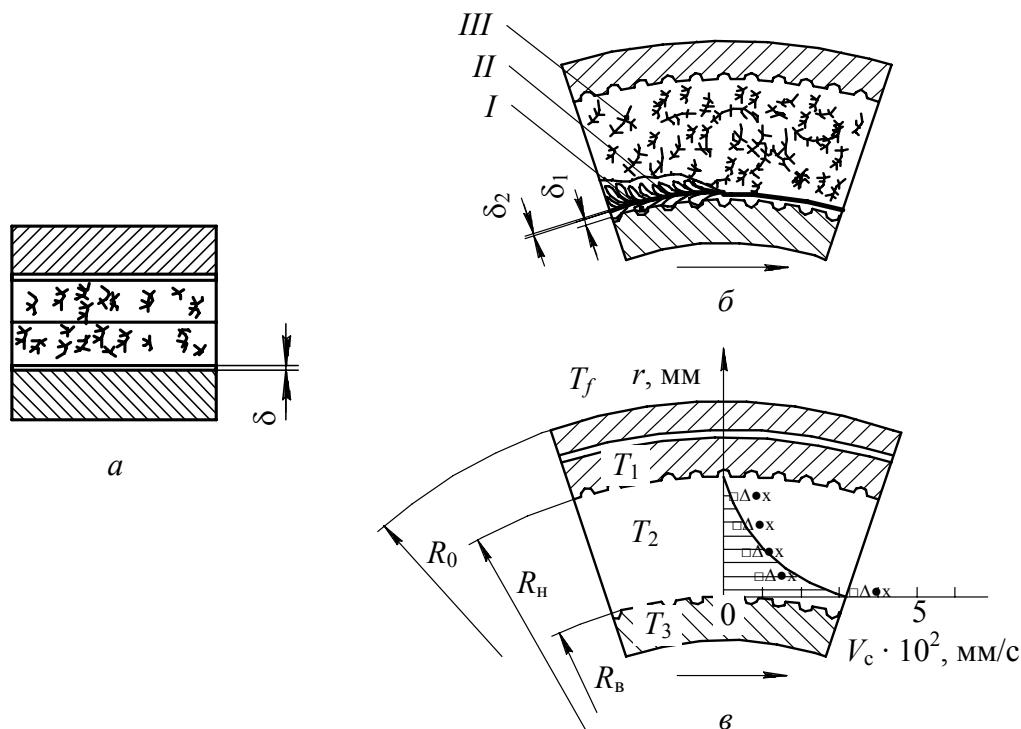


Рис. 6.34. Характерные слои при течении волокнистой композиции ДСВ-2-Р-2М в цилиндрическом канале (а) и волокнита марки ФФ2У1 в зазоре ротационного вискозиметра (б) при температуре 453 К; распределение скоростей в зазоре (в).
Угол поворота ротора: \bullet – 15°; \times – 45°; Δ – 90°; \square – 180°

По данным экспериментов при течении материала типа ДСВ со стекловолокнистым наполнителем в широком диапазоне скоростей сдвига (10^1 – 10^4 с^{-1}) и температур (363–443 К) образующийся пристенный слой имеет толщину 0,28–0,33 мм, практически не зависящую от параметров процесса. Изучение фракционного состава наполнителя (кривая I на рис. 6.35) показало наличие в слое сильно измельченного наполнителя со средней длиной около 0,2–0,33 мм. Данные о длине волокон измельченного наполнителя достаточно хорошо совпадают с данными работы [19], в которой рассмотрен механизм разрушения волокнистого стеклонаполнителя в тонкой пленке расплава на поверхности материального цилиндра экструдера в зоне

плавления. Одинаковая степень разрушения волокнистого наполнителя в обоих случаях указывает на идентичность механизма образования слоя и разрушения волокнистого наполнителя.

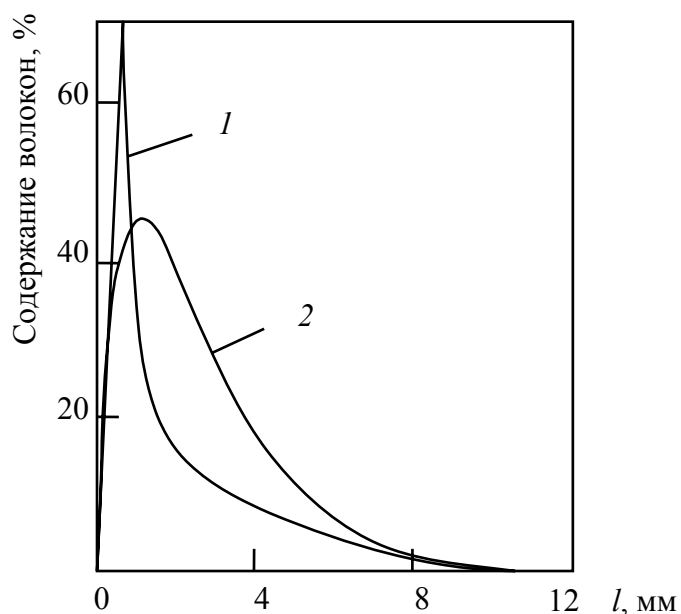


Рис. 6.35. Кривые распределения длины волокон наполнителя в пристенном слое:
1 – ДСВ-2-Р-2М; 2 – ФФ2У1

В случае течения волокнонаполненных композиций, содержащих наполнитель с малым модулем упругости (например хлопковый наполнитель пресс-материала ФФ2У1), характер пристенного слоя несколько меняется. При исследовании реологических свойств пресс-материала ФФ2У1 на ротационном вискозиметре ППР-1 был выявлен следующий механизм образования пристенного слоя.

В начальный момент при небольших углах поворота внутреннего ротора (рис. 6.34, б) ввиду больших напряжений сдвига на его поверхности происходит ориентация наполнителя и его частичное разрушение. Причем волокна, защемленные во впадинах ротора, не имеют возможности выйти из этих впадин и при повороте ротора «наматываются» на него. Образуется слой из волокон наполнителя толщиной δ_1 , равной толщине волокна. Характерно, что подобный слой не может образовываться из волокон, имеющих меньшую гибкость и разрушающихся при изгибе под действием касательных напряжений, которые при данной ориентации наполнителя создают в нем большие напряжения изгиба.

Непосредственно к описанному прилегает второй слой толщиной δ_2 , состоящий в основном из чистой смолы и образующийся за счет ориентации волокон наполнителя в характерных областях деформации *I* и *III* (рис. 6.34, б).

Поскольку формирование слоев происходит при достаточно высоких скоростях сдвига, наполнитель вблизи области деформации *II* (рис. 6.34, б) разрушается, но не настолько интенсивно, как в случае стекловолоконистого наполнителя (кривая 2 на рис. 6.35).

Исследования, проведенные с материалом ФФ2У1, показали, что формирование слоя заканчивается при величине деформации сдвига около 1,88 рад. Однако в области высоких скоростей сдвига (и напряжений) образование слоя происходит быстрее, т. к. в процессе преобладает не переориентация волокон, а их разрушение за счет среза. На реологических кривых (рис. 6.33) процесс образования пристенного слоя соответствует участку *B*.

В дальнейшем, после образования пристенного слоя, происходит проворот внутреннего цилиндра с проскальзыванием слоев ориентированного материала по слою смолы *II* (рис. 6.34, б), что является причиной уменьшения напряжений сдвига, несмотря на увеличение скорости деформирования композиции (участок *C* на рис. 6.33). В ряде случаев наличие участка *C* на реологической кривой может быть следствием не только образования пристенного слоя, но и так называемого эффекта «срыва» при некотором критическом напряжении сдвига, наблюдаемого при течение «чистых», ненаполненных полимеров. В этом случае двухслойная модель течения не применима.

Получаемые на ротационных вискозиметрах зависимости скорости сдвига от касательного напряжения в области высоких скоростей сдвига не могут быть признаны удовлетворительными, т. к. полученные формально в условиях сильной неизотермичности процесса они не отражают истинной картины деформирования композиции.

Таким образом, установившееся изотермическое течение композиционных материалов, содержащих длинноволоконистый наполнитель, с достаточной точностью может быть описано с использованием моделей, согласно которым в области малых скоростей сдвига течение по всему объему подчиняется степенному реологическому уравнению вида

$$\tau = m(d)\dot{\gamma}^n \sin(\dot{\gamma}), \quad (6.143)$$

в котором параметр $m(d)$ зависит от соотношения размеров канала и длины наполнителя, а в области больших скоростей сдвига возникают характерные зоны деформации композиции (пристенный слой и ядро) с соответствующими реологическими характеристиками.

Так как толщина пристенного слоя и его состав для каждого композиционного материала могут быть приняты постоянными величинами, не зависящими от параметров процесса течения, получение реологических свойств среды пристенного слоя затруднений не вызывает, и для этого могут быть использованы стандартные вискозиметрические методы.

Получение реологических свойств среды «ядра» течения вызывает большие затруднения вследствие необходимости обеспечения отсутствия пристенного скольжения и учета ориентации наполнителя. На ротационных приборах с рифленной поверхностью роторов надежные данные могут быть получены только в области малых значений скоростей сдвига (область A на рис. 6.33). Расширение диапазона исследования может быть выполнено с использованием следующих методик.

В процессе эксперимента измеряется не усредненная величина скорости сдвига по сечению зазора между роторами вискозиметра, а распределение скоростей сдвига по указанному зазору. С этой целью в прибор помещается предварительно отформованный образец, две половины которого окрашены в различные цвета. После поворота ротора на определенный угол образец извлекается, и измерением смещения линии раздела материала относительно ее первоначального положения может быть получено распределение скоростей среды по зазору, а следовательно, и скоростей сдвига (рис. 6.34, в).

Поскольку волокнонаполненные композиции обладают очень высокой вязкостью, изучение реологических свойств в изотермическом режиме ограничено областью весьма малых скоростей сдвига (до 10^{-1} с^{-1}). При более высоких скоростях наблюдаются значительные тепловыделения, что может вызвать неправильную интерпретацию результатов эксперимента и, как правило, получение заниженных значений напряжений и скоростей сдвига, при которых образуется пристенный слой. Кроме того, полученные данные часто используются для объяснения аномалии течения, которая в действительности наступает при значительно более высоких скоростях сдвига.

Неизотермичность процесса течения композиции в зазоре ротационного вискозиметра может быть учтена решением задачи о течении

в упомянутом зазоре жидкости (рис. 6.34, в), подчиняющейся степенному реологическому закону, причем константы этого уравнения могут быть определены по испытаниям в области малых скоростей сдвига.

Для случая стационарного процесса система уравнений, включающая уравнения теплопроводности и реологическое уравнение, имеет следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 T_1}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT_1}{dr} = 0, \\ a_2 \left(\frac{d^2 T_2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT_2}{dr} \right) + \frac{A \tau_{r\theta}^2}{C_{p2} \rho_2 \eta} = 0, \\ \tau_{r\theta} = \tau_B \left(\frac{R_B}{r} \right)^2, \\ \frac{d^2 T_3}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT_3}{dc} = 0, \\ \eta = \eta_0^* \exp \left(\frac{E}{RT_2} \right) \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^{1-n}, \end{array} \right. \quad (6.144)$$

а при граничных условиях

$$\left\{ \begin{array}{l} \left. \frac{dT_1}{dr} \right|_{r=R_0} = \frac{\alpha}{\lambda_1} (T_f - T_1) \Big|_{r=R_0}, \\ \lambda_1 \left. \frac{dT_1}{dr} \right|_{r=R_H} = \lambda_2 \left. \frac{dT_2}{dr} \right|_{r=R_H}, \\ T_1 \Big|_{r=R_H} = T_2 \Big|_{r=R_H}, \\ \lambda_2 \left. \frac{dT_2}{dr} \right|_{r=R_B} = \lambda_3 \left. \frac{dT_3}{dr} \right|_{r=R_B}, \\ T_3 \Big|_{r=0} < 0, \\ T_2 \Big|_{r=R_B} = T_3 \Big|_{r=R_B}, \\ \left. \frac{dT_3}{dr} \right|_{r=0} = 0, \end{array} \right. \quad (6.145)$$

где T_1, T_2, T_3, T_f – температуры вращающегося ротора, расплава, корпуса и окружающей среды соответственно; a_2 – коэффициент теплопроводности расплава композиции; A – постоянная; C_{p2} – теплоемкость расплава; ρ_2 – плотность расплава; τ_{r0}, τ_b – напряжение сдвига в расплаве и на стенке ротора; η_0^* – вязкость; E – энергия активации вязкого течения; n – показатель реологического уравнения; α – коэффициент теплоотдачи от стенки корпуса; $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ – коэффициенты температуропроводности ротора, расплава и материала корпуса соответственно; R_n, R_b – наружный и внутренний радиусы.

Для стекловолокнита ДСВ-2-Р-2М значения коэффициентов в реологическом уравнении, определенные в области скоростей сдвига от 10^{-4} до 10^0 с^{-1} , составляют: $E = 164 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}$; $\eta_0^* = 26,37 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $n = 5,278$.

Решение уравнения (6.143) позволяет определить распределение температуры по толщине деформируемого материала и провести соответствующую коррекцию экспериментальных данных.

Представленные на рис. 6.36 реологические данные для стекловолокнита типа ДСВ доказывают, что исследования с использованием рассмотренных методик позволяют расширить область получения достоверных данных и отнести начало образования пристенного слоя к скоростям сдвига порядка 10^0 – 10^{-1} с^{-1} .

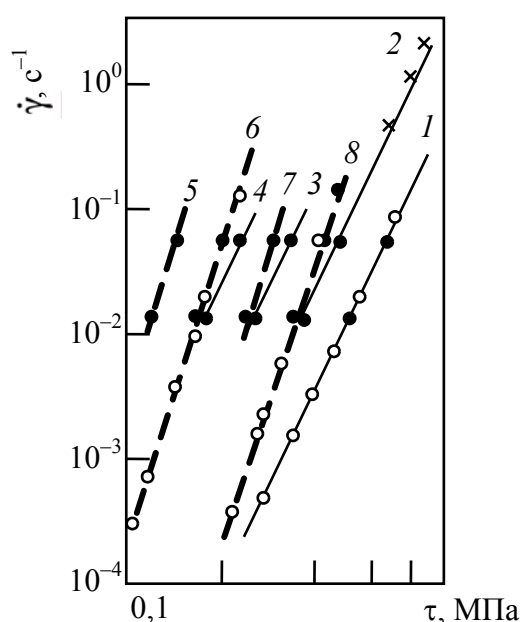


Рис. 6.36. Кривые течения расплава ДСВ-2-Р-2М, полученные на ротационном вискозиметре:
1, 8 – 363 К; 2, 7 – 383 К;
3, 6 – 403 К; 4, 5 – 420 К

Значения реологических констант степенного закона, а также напряжение сдвига, при котором развивается пристенный слой, могут быть определены по зависимости расхода от перепада давления при течении композиции в сужающихся конических каналах, в которых ввиду специфики геометрии каналов деформирование материала происходит по всему объему, независимо от скорости течения и возникающих напряжений.

Следует отметить большую «чувствительность» входовых потерь к концентрации наполнителя, поскольку они определяются суммой потерь на перестроение профиля скоростей потока и на разрушение каркаса наполнителя.

Процесс течения волокнистой композиции с длинноволокнистым наполнителем может сопровождаться разделением (или отжимом) полимера и наполнителя. Причем чем больше длина волокон наполнителя и длина канала, в котором происходит течение, тем больше разделение. В то же время в процессе течения композиций с коротковолокнистым наполнителем разделение полимера и наполнителя практически не происходит.

Для процесса течения композиций с мелкоизмельченным волокнистым наполнителем также характерно проявление пристенного эффекта, хотя и в меньшей степени. Проявление такого эффекта является следствием особенностей движения цилиндрических частиц наполнителя (вращение и миграция) с большим отношением длины к диаметру вблизи стенки канала.

Если концентрация наполнителя не очень велика и частицы практически не взаимодействуют друг с другом, цилиндрические частицы с началом деформирования расплава приобретают вращательное или колебательное движение, носящее затухающий характер. Со временем складывается их преимущественная ориентация в направлении течения расплава композиции. Увеличение концентрации наполнителя приводит к возрастанию числа взаимодействий частиц и уменьшению степени их ориентации.

Вращательное движение частиц вблизи стенки канала и специфическое распределение напряжений вокруг частиц приводят к их миграции в направлении, перпендикулярном направлению течения композиции. В случае вязкоупругих сред наполнитель мигрирует в область меньших скоростей сдвига, псевдопластичных – в область больших скоростей сдвига. Образуется характерный пристенный слой.

Реологические кривые композиции с мелкоизмельченным наполнителем оказываются зависящими от диаметра канала, в котором

происходит течение композиции. Представленные на рис. 6.37 реологические кривые для полипропилена с 10%-ным содержанием стекловолнистого наполнителя подтверждают зависимость реологических свойств от диаметра канала. Описание кривых может быть выполнено либо степенным законом, либо уравнением

$$\tau_{ij} = \sum_{R=1}^{n+1} A_R e^{-\alpha_R \dot{\gamma}_{ij}} + \eta \dot{\gamma}_{ij}, \quad (6.146)$$

широко используемым для описания трехмерного течения волокнистых суспензий в целлюлозно-бумажном производстве. В этом уравнении A_R и α_R – коэффициенты, подбираемые по опытным данным.

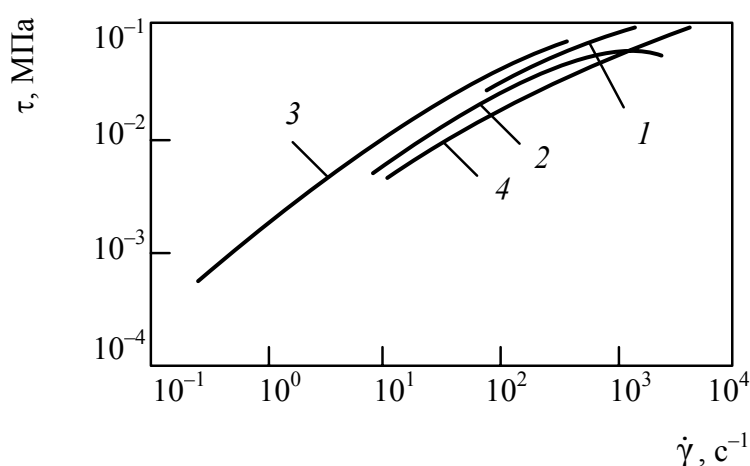


Рис. 6.37. Реологические свойства расплава композиции на основе полипропилена, содержащей 10% стекловолнистого наполнителя, при температуре 480 К:
1 – диаметр, равный 0,8 мм; 2 – 1,6 мм; 3 – 3,18 мм;
4 – 1,6 мм (чистый полипропилен)

При рассмотрении реологических свойств композиций необходимо уделить внимание и ориентации наполнителя, поскольку она влияет не только на сами реологические свойства, но и на свойства получаемых изделий. Сложившаяся в процессе течения ориентация наполнителя сохраняется и в самом изделии, вызывая анизотропию свойств в направлении, перпендикулярном направлению течения композиции.

При трехмерной ориентации плотность осей волокон, ориентированных в заданном направлении, может быть охарактеризована величиной $dN/d\Omega$, где N – количество осей частиц наполнителя, проходящих через телесный угол Ω . При хаотичном распределении волокон

$$\frac{dN}{d\Omega} = \frac{1}{2\pi}. \quad (6.147)$$

Математическое описание процессов ориентации волокон наполнителя ограничено простейшими случаями. Для наиболее интересного случая осесимметричной деформации образца, сопровождающейся его удлинением (степень деформации удлинения n) и плоскопараллельным сдвигом γ в направлении x (рис. 6.38), распределение ориентации первоначально хаотически расположенных волокон описывается уравнением

$$\frac{dN}{d\Omega} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\cos^2 \theta}{n} - \frac{\gamma}{n^2} \sin 2\theta \cos \Phi + \left(\frac{\gamma^2}{n^2} + n \right) \times \right. \\ \left. \times \sin^2 \theta \cos^2 \Phi + n \sin^2 \theta \sin^2 \Phi \right)^{-\frac{3}{2}}, \quad (6.148)$$

где θ и Φ – текущие значения углов ориентации наполнителя.

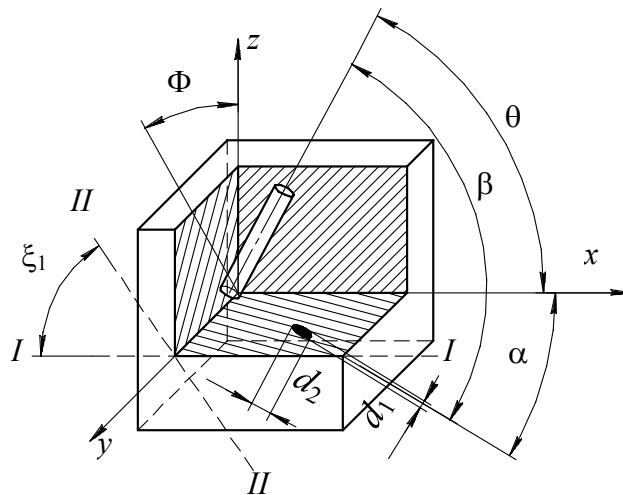


Рис. 6.38. Осесимметричная деформация образца

Существенно, что на результирующую ориентацию наполнителя не влияет «путь» достижения этой ориентации. Кроме того, вклад сдвига в ориентацию наполнителя при течении в каналах постоянного поперечного сечения мал, т. к. он развивается в основном в пристенном слое. Значительная перестройка ориентации происходит в основном при изменении направления потока или сечения канала.

При течении в конфузорах достигается высокая степень ориентации наполнителя в направлении течения.

На практике построение кривых распределения ориентации волокон наполнителя может быть выполнено по изучению шлифов образцов в различных секущих плоскостях. На шлифах сечение цилиндрических волокон наполнителя представляет собой эллипс с осями d_1 и d_2 . Положение большой оси эллипса дает значение одного из углов ориентации наполнителя – α , а из соотношения осей d_1 и d_2 легко может быть найдено значение второго угла – β .

Распределение углов ориентации было получено по измерениям в двух плоскостях (на рис. 6.38), отличающихся углом наклона ξ_1 к направлению течения композиции. Как видно из приведенных данных, результаты обоих измерений совпадают, что подтверждает приемлемость этой методики.

Следует отметить, что максимум ориентации не совпадает с направлением течения, что может быть объяснено дестабилизирующим влиянием взаимодействия отдельных волокон.

Приведенные данные показывают, что вязкость композиции с ориентированным наполнителем несколько меньше, особенно в области высоких скоростей сдвига. Одновременно наблюдаются различия в показателе степенного реологического закона, которым может быть описан процесс деформации композиции. Указанные отличия вполне понятны, т. к. течение композиции с ориентированными волокнами наполнителя происходит с меньшим числом взаимодействий между волокнами, что уменьшает ее эффективную вязкость.

7. СМЕШЕНИЕ [1, 10, 11, 12, 17]

В большинстве случаев чистые полимеры не обладают нужным комплексом свойств и не могут быть использованы для изготовления изделий. В ряде случаев (например в производстве резин) чистый полимер вообще невозможно превратить в пригодные для эксплуатации изделия, не введя в него предварительно целого ряда дополнительных ингредиентов. При производстве резин речь идет о необходимости введения в каучук вулканизирующей группы (серы и ускорителей), усиливающего наполнителя (сажи, мела), пластификаторов, стабилизаторов, красителей и т. п.

Основное требование, которое предъявляется к любой полимерной композиции, – это высокая однородность всех ее физических и химических характеристик. Поскольку все характеристики композиции определяются ее составом, такая однородность свойств достигается только при равномерном распределении ингредиентов в объеме полимера (каучука или смолы). Поэтому основное содержание процесса смешения можно определить так: **смешение** – это процесс, целью которого является превращение исходной системы, характеризующейся упорядоченным распределением ингредиентов, в систему, характеризующуюся неупорядоченным, статистически случайным распределением.

В технологии полимеров подготовительное производство является промежуточным звеном между производством исходных полимеров и их переработкой.

В подготовительном производстве преимущественно осуществляют такие процессы, которые облегчают и улучшают переработку полимеров. Основное назначение данного производства – улучшение перерабатываемости полимеров, модификация их свойств в соответствии с требованиями к конечным продуктам, обеспечение проведения экономически выгодных процессов производства изделий с хорошими эксплуатационными свойствами. При этом рассматривается главным образом тепло- и массообмен, которые реализуются при смешении и диспергировании под воздействием тепловой и механической энергии.

Наряду с подготовкой исходных компонентов (стабилизаторов, пластификаторов, смазывающих веществ, красителей и др.) часто требуется удалить низкомолекулярные вещества (например влагу, остаточные мономеры, растворители) и сделать полимер с наполнителями хорошо перерабатываемым.

Основные процессы подготовительного производства включают:

- совмещение (смешение сыпучих материалов с сыпучими, сыпучих с жидкостями, жидкостей с жидкостями, жидкостей с газами; пропитка; растворение; суспендирование; вспенивание);
- разделение (сортировка твердых веществ; удаление жидкости из твердых частиц (сушка); удаление газов и летучих веществ из твердых частиц);
- агломерация (грануляция, таблетирование, уплотнение);
- измельчение (дробление, диспергирование).

В подготовительном производстве промышленности полимеров большое внимание уделяется совмещению исходных компонентов смеси. Существует множество разновидностей процессов смешения, осуществляемых с применением различных смесителей. Смеси делятся на *гомогенные* и *гетерогенные*. Гомогенная смесь во всех точках объема имеет одинаковые свойства, т. е. в ней существует только одна фаза. В отличие от химических соединений такая смесь не имеет определенной точки плавления и кипения. Свойства гетерогенной смеси не одинаковы в различных точках, т. к. в ней имеется две или больше фаз, отделенных друг от друга границами раздела.

В подготовительном производстве решается множество задач по смешению. При этом отдельные компоненты смеси находятся в различных состояниях. Ниже (табл. 7.1) приведены различные варианты смешения.

Таблица 7.1

Варианты смешения

Исходные вещества	Примеры смешения
Два твердых вещества	Смешение порошкообразного или гранулированного полимера с порошкообразными компонентами (стабилизаторами, смягчителями, смазывающими веществами и т. д.)
Твердое вещество и высоковязкая жидкость	Введение твердых веществ в расплавы полимеров
Твердое вещество и низковязкая жидкость	Смешение жидких пластификаторов и стабилизаторов с порошкообразным полимером в производстве паст
Две высоковязкие жидкости	Смешение расплавов полимеров при получении ударопрочного полистирола и АБС-пластика
Высоковязкая и низковязкая жидкости	Смешение компонентов при производстве пенополиуретана; смешение паст с растворителями в производстве органических коллоидных растворов
Две низковязкие жидкости	Смешение компонентов при переработке эпоксидных смол

Особенности изготовления смесей в подготовительном производстве связаны с разнообразием структур вязкопластичных жидкостей – растворов или расплавов полимеров, смешение которых требует особого подхода; с относительно небольшой текучестью компонентов смеси, препятствующей появлению турбулентности и этим затрудняющей процесс смешения; с большими трудностями, связанными с равномерным распределением в смеси компонентов с относительно небольшим процентным содержанием стабилизаторов, смазок, красителей, активаторов и т. д.

В подготовительном производстве получают смеси различного состава и с различными физическими свойствами. Для переработки готовят суспензии, пасты, растворы, порошки и смеси порошков, агломераты, таблетки и гранулы.

На процессы смешения главным образом оказывают влияние три фактора: 1) конструкция смесителя; 2) тип, состояние и концентрация компонентов смеси; 3) технологические режимы процесса смешения.

Различают два вида смешения: *периодическое* и *непрерывное*. Периодический процесс смешения отличается тем, что все перемешиваемые компоненты одновременно (или в определенной последовательности) вводятся в ограниченный объем полимера, который затем множество раз пропускается через смесительные органы, и процесс смешения продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто нужное качество смеси, определяемое по степени диспергирования и однородности распределения ингредиентов. Периодическое смешение наиболее широко используется в промышленности переработки полимеров. По этому принципу работают смесители закрытого типа (смеситель Бенбери), смесительные вальцы, вихревые смесители и т. п.

При непрерывном смешении заданное качество системы достигается за один проход смешиваемого материала через рабочую полость смесителя. Обычно полимер и все ингредиенты загружаются в одном месте (на входе), а готовая смесь выгружается в другом (на выходе). Загрузка полимера и ингредиентов, как и выгрузка смеси, обычно осуществляется непрерывно. По схеме непрерывного смесителя работают одно- и двухчервячные (ко-кнеттер) смесители, осциллирующие смесители, применяемые для переработки поливинилхлорида, роторные смесители, используемые для приготовления резиновых смесей и поливинилхлоридных композиций.

7.1. Статистические критерии процесса смешения

При описании однородности смеси обычно предполагают, что диспергируемая (распределяемая) фаза (например частицы сажи) и дисперсионная среда (среда, в которой происходит распределение, например каучук) состоят из частиц одинакового размера. Если дисперсионная среда является высоковязкой жидкостью, то ее условно считают состоящей из частиц, размер которых равен размеру частиц диспергируемой фазы. Такое допущение позволяет ввести в качестве условной характеристики дисперсионной среды понятие «число частиц основного компонента в пробе». Разумеется, излагаемый ниже подход может быть распространен и на описание смешения сыпучих материалов, состоящих из частиц одинакового размера. При идеально однородном распределении содержание (концентрация) диспергируемой фазы по всему объему смеси одинаково. Статистически это означает, что упорядоченное вначале распределение частиц диспергируемой фазы и дисперсионной среды изменилось на беспорядочное.

Качество смешения оценивается статистической обработкой данных анализа проб, отобранных из готовой смеси, и экспериментально. Теоретически показано, что разброс значений концентрации подчиняется биномиальному закону распределения. В терминологии теории вероятности это означает, что вероятность $P(x)$ присутствия в отобранной пробе x частиц диспергируемой фазы равна плотности биномиального распределения:

$$P(x) = \frac{N!}{b!(N-b)!} q^b (1-q)^{N-b}, \quad (7.1)$$

где N – число частиц распределяемой фазы, содержащихся в пробе; b – число частиц диспергируемой фазы в пробе; q – относительное содержание диспергируемой фазы.

При этом дисперсия распределения σ^2 (генеральная дисперсия) определится из выражения

$$\sigma^2 = \frac{q(1-q)}{N}. \quad (7.2)$$

Проверка на гомогенность сводится к сравнению экспериментально определенных значений дисперсии концентраций диспергируемой фазы с характеристиками биномиального распределения.

Величина выборочной дисперсии концентрации s^2 диспергируемой фазы в отобранных пробах определяется по формуле

$$s^2 = \frac{1}{M-1} \sum_{i=1}^M (x_i - \bar{x})^2, \quad (7.3)$$

где M – число проб; x_i – содержание (концентрация) частиц диспергируемой фазы в каждой пробе; \bar{x} – среднее значение доли частиц диспергируемой фазы в смеси для M проб, равное:

$$\bar{x} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M x_i. \quad (7.4)$$

Для статистического анализа необходимо отобрать не менее 10 проб. Сравнивая среднее значение q и генеральную дисперсию σ^2 с соответствующими значениями, определенными экспериментально, можно сделать вывод о том, является ли различие сравниваемых проб смеси случайным или оно указывает на существование систематического отклонения. Такое сравнение возможно при соблюдении двух условий: во-первых, отбор проб должен быть произведен таким образом, чтобы значение x не сильно отличалось от q ; во-вторых, число частиц в каждой пробе и их содержание должны удовлетворять соотношению

$$Nq(1-q) > 9. \quad (7.5)$$

В этом случае биномиальное распределение может быть аппроксимировано нормальным с тем же математическим ожиданием и дисперсией.

Для оценки значимости наблюдаемого расхождения рассчитывают величину нормированного отклонения z по критерию Стьюдента:

$$z = \frac{\bar{x} - q}{s} \sqrt{M}, \quad (7.6)$$

затем сравнивают результаты с табличными для функции нормированного нормального распределения.

Технология приготовления смеси определяется в первую очередь ее составом и состоянием компонентов. Для приготовления смеси, отвечающей предъявленным требованиям, необходимо выбрать наиболее подходящий вариант технологии, т. е. процесса смешения. Движение частиц в процессе смешения обусловлено действием сил тяжести или смесительным воздействием мешалки. Для достижения гомоген-

ной (с равномерным распределением компонентов) смеси необходимо, чтобы частицы двигались относительно друг друга во всех направлениях. Наряду с правильным выбором смесителя качество приготовления смеси определяется различными технологическими приемами, среди которых решающее значение имеет разогрев смеси. Он может происходить как за счет подвода тепла от внешних нагревателей, так и за счет диссипативного тепловыделения.

Диссипативное тепло, выделяющееся в единице объема смеси (м^3) за единицу времени (с), равно:

$$e_{\text{д}} = \dot{\gamma}\tau. \quad (7.7)$$

Суммарная энергия диссипации составляет:

$$E_{\text{д}} = \int_0^t \int_0^V \dot{\gamma}(t,V)\tau(t,V)dt dV. \quad (7.8)$$

Из-за сложности процессов течения при смешении аналитическое описание напряженного состояния смеси пока невозможно, т. е. не может быть определена временная и координатная зависимости скоростей $\dot{\gamma}$ и напряжений сдвига τ .

Однако известны факторы, влияющие на напряженное состояние материала: температура смеси, частота вращения мешалки, относительная скорость движения частиц смеси, ширина и длина зазора между мешалкой и стенкой, а также термодинамические характеристики компонентов смеси.

При смешении реакционноспособных веществ может происходить нагрев массы за счет тепла экзотермических реакций. В этом случае подвод тепла от внешних нагревателей следует ограничивать, а корпус смесителя и мешалку – охлаждать.

Большое значение имеет последовательность загрузки компонентов смеси. При смешении твердых сыпучих материалов (порошков, агломератов, гранул) загрузка компонентов смеси не вызывает затруднений. Желательно в этом случае загрузку незначительного количества вспомогательных компонентов смеси производить при перемешивании основного компонента, чтобы улучшить процесс диспергирования и провести его за достаточно короткое время.

При смешении сыпучей (порошкообразной) среды с жидкостью большое значение имеет их совместимость и распределение жидкости. В этом случае, используя правильный температурный режим, можно

значительно снизить продолжительность процесса смешения и улучшить качество смеси. Небольшая концентрация порошка позволяет получить суспензии, а высокая – пасты, которые применяются как шпаклевочный материал.

При небольшой концентрации порошкообразных компонентов протекают процессы растворения, набухания и желатинизации, а выравнивание концентраций отдельных компонентов происходит в основном за счет диффузии. Массопередача от жидкой среды к сыпучим веществам является процессом диффузионным и зависит от структуры сыпучего материала. Согласно закону Фика скорость диффузии g_D определяется уравнением

$$g_D = \frac{m}{A^t} = -D \frac{dc}{ds}, \quad (7.9)$$

где m , A – константы сыпучей среды; t – время; dc / ds – градиент концентрации вещества.

Знак «минус» в правой части уравнения (7.9) показывает, что диффузия осуществляется в направлении уменьшения концентрации жидкой среды. Коэффициент диффузии D для каждой комбинации веществ является физической константой, характеризующей способность одного вещества проникать в среду другого. Коэффициент D часто определяется экспериментально, особенно при диффузии газов или жидкостей в твердые тела. Часто твердые вещества обладают пористостью, при этом следует учитывать диффузию через поры. Коэффициент диффузии сильно зависит от температуры и агрегатного состояния веществ. Значения коэффициента взаимной диффузии некоторых сред при комнатной температуре приведены в табл. 7.2.

Таблица 7.2

Значения коэффициента взаимной диффузии

Вещества	$D, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
Газы	$10^{-5} - 10^{-4}$
Низкомолекулярные растворы	$10^{-10} - 10^{-9}$
Высокомолекулярные растворы и расплавы	$10^{-12} - 10^{-11}$
Твердые полимеры	$10^{-16} - 10^{-13}$
Твердые низкомолекулярные вещества	$10^{-50} - 10^{-30}$

Удельные энергозатраты при смешении сыпучих материалов незначительны и составляют 0,001–0,02 кВт·ч/кг.

В высоковязких средах, к которым относятся расплавы и растворы полимеров, создание турбулентного режима течения практически невозможно. Поэтому скорость перемешивания подобных систем невелика. Кроме того, при перемешивании расплавов и растворов полимеров скорость диффузии настолько мала, что она почти не влияет на однородность смеси.

Критерием качества смеси при ламинарном смешении служит толщина полос r (рис. 7.1), которая находится как среднее расстояние между двумя слоями одного и того же компонента в системе.

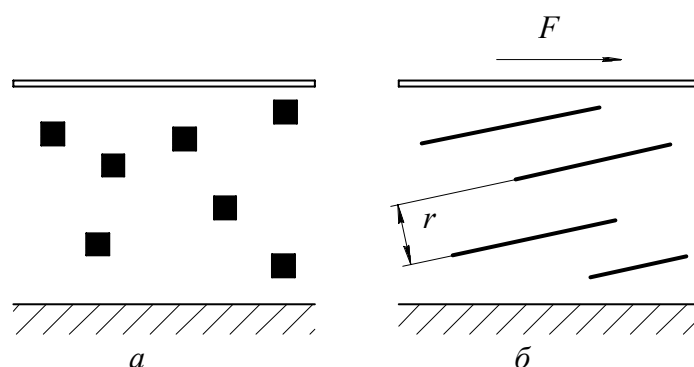


Рис. 7.1. Изменение толщины полос при одноосном сдвиге:
 a – до сдвига; b – после сдвига

Было показано, что среднее значение толщины полос r можно рассчитывать, исходя из отношения объема системы V к общей площади S поверхностей контакта между компонентами:

$$r = \frac{2V}{S}. \quad (7.10)$$

Очевидно, что увеличение площади S при неизменном объеме приводит к значительному улучшению качества смеси. Увеличение площади поверхностей контакта происходит под действием деформации сдвига γ , связанной с толщиной полос соотношением

$$r = \frac{\dot{\gamma}_n}{\sqrt{1 - 2\dot{\gamma} \cos \alpha \cos \beta + \dot{\gamma}^2 \cos \alpha}}, \quad (7.11)$$

где $\dot{\gamma}_n$ и $\dot{\gamma}$ – начальная и конечная толщина полос соответственно; α и β определяют ориентацию поверхности раздела в пространстве.

Исходя из характера поведения материала, состоящего из разноцветно окрашенных гранул кубической формы, под действием сдвига найдена следующая зависимость:

$$r = \frac{r_{\text{н}}}{\gamma \theta_{\text{к}}}, \quad (7.12)$$

где $\theta_{\text{к}}$ – доля ключевого компонента.

Предполагается, что элементы кубической формы ключевого компонента не соприкасаются друг с другом. Начальная ориентация отдельных элементов не должна влиять на конечный результат в тех случаях, когда все три измерения частицы одного и того же порядка.

В случае смешения двух жидкостей с различными значениями вязкости

$$r = \frac{r_{\text{н}}}{\gamma \theta_{\text{к}}} \frac{\mu_0}{\mu_{\text{к}}}, \quad (7.13)$$

где μ_0 и $\mu_{\text{к}}$ – вязкости основного и ключевого компонентов.

В рабочих объемах смесителей, как правило, имеет место неоднородное поле скоростей сдвига. Поэтому в процессе деформации элементарные частицы смеси подвергаются переменной во времени интенсивности деформирования и к концу процесса смешения имеют различные деформации сдвига γ . Следовательно, полученная смесь не может быть однозначно определена каким-то значением толщины полос, а должна характеризоваться понятием «средняя толщина полос».

Рассмотрим крупную пробу двухкомпонентной смеси, состоящую из частиц белого и черного цветов. Компоненты смеси расположены параллельными чередующимися слоями толщиной l_i для частиц белого цвета и z_i для частиц черного цвета. Вязкость расплавов белого и черного компонентов смеси одинакова, доля черного компонента смеси равна $\theta_{\text{к}}$, а границы раздела параллельны друг другу. При этих условиях дисперсия содержания черного компонента в пробе определяется так:

$$\theta^2(x) = n_{\text{к}} \left(\theta_{\text{к}} (1 - \theta_{\text{к}}) - \frac{1}{3} \frac{z_{\text{мин}}}{r_{\text{ср}}} \right) = \frac{K}{z_{\text{мин}}} \left(\theta_{\text{к}} (1 - \theta_{\text{к}}) - \frac{K}{r_{\text{ср}}} \right), \quad (7.14)$$

где $n_{\text{к}}$ – число полос; $z_{\text{мин}}$ – минимальная толщина пробы; $r_{\text{ср}}$ – средняя толщина полос; K – размер пробы.

Таким образом, если смесь представляет чередующиеся слои смешиваемых компонентов, то их концентрация в пробе имеет нормальное распределение, а дисперсия распределения зависит только от общей концентрации компонента в смеси и средней толщины полос при фиксированном масштабе сравнения. Следует отметить, что крупная проба может быть извлечена из смеси произвольным образом, т. к. на отбор проб не налагается никаких ограничений. Следовательно, при экспериментальном изучении таких смесей пробы могут иметь произвольную форму, желательно только, чтобы они были одного размера, но и это необязательно, т. к. они могут быть приведены к единому масштабу сравнения.

Полученные выше зависимости доказывают, что средняя толщина полос может служить характеристикой смеси столь же строгой, как и математическое ожидание и дисперсия.

7.2. Смесии полимеров

Смешение различных веществ позволяет получить материалы с новыми свойствами, т. к. смесь, как правило, сочетает свойства исходных компонентов, а это значит, что комплекс свойств становится разнообразнее. Иногда к металлу достаточно добавить ничтожное количество другого компонента (так называемой легирующей добавки), чтобы получить фактически совершенно новый материал, непохожий на исходные компоненты смеси.

Объем применения чистых металлов невелик по сравнению со сплавами, а в качестве конструкционных материалов они не используются вообще. Аналогичная картина наблюдается и в области полимеров, где относительное количество чистых полимеров, применяемых в качестве конструкционных материалов, непрерывно уменьшается. Среди сложных по составу комбинированных полимерных материалов все большую роль приобретают смеси полимеров. Получение таких смесей и создание на их основе новых, главным образом, конструкционных материалов является магистральным направлением современной технологии переработки полимеров.

Структура смесей полимеров. Полимеры обладают высокой вязкостью, поэтому их переработку, в том числе и смешение друг с другом, осуществляют при высоких температурах, когда они находятся в вязкотекучем состоянии. Так как в вязкотекучем состоянии полимеры по своей структуре являются высоковязкими жидкостями,

следовательно, их совмещение должно рассматриваться как смешение жидкостей.

При смешении жидкостей может быть два случая: 1) жидкости могут смешиваться неограниченно; 2) жидкости обладают ограниченной взаимной растворимостью. В первом случае получающаяся смесь однофазна (но двухкомпонентна), а во втором случае она двухкомпонентна и двухфазна, если содержание каждого компонента превышает предел растворимости.

Растворимость полимера в полимере ничтожна в той области молекулярных масс, в которой они обычно смешиваются. Так, блочный полистирол с молекулярной массой $\bar{M}_w = 2,9 \cdot 10^5$ растворяется в полиизопрене ($\bar{M}_w = 1 \cdot 10^6$) лишь в количестве 0,14 вес. %, а в полиметилметакрилате ($\bar{M}_w = 8,7 \cdot 10^4$) в количестве 0,9 вес. %. В области обычных значений молекулярных масс взаимная растворимость полимеров мало зависит от молекулярной массы.

Причины крайне низкой взаимной растворимости полимеров можно объяснить посредством основных законов термодинамики. Известно, что смешение взаиморастворимых жидкостей происходит самопроизвольно. Самопроизвольный же процесс сопровождается убылью свободной энергии системы:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \Delta G \leq 0. \quad (7.15)$$

Условие $\Delta G \leq 0$ выполняется, если $\Delta H \leq 0$, а $T\Delta S \geq 0$, или в случае, когда $\Delta H \geq 0$, но $|\Delta H| \leq |T\Delta S|$.

Изменение энтальпии при смешении оценивают по величине теплового эффекта: $\Delta Q = -\Delta H$, т. е. энтальпия уменьшается, когда смешение жидкостей идет с выделением тепла. В табл. 7.3 приведены теплоты смешения некоторых полимеров, причем знак плюс соответствует выделению тепла, а минус – поглощению.

Из табл. 7.3 видно, что в некоторых случаях при смешении тепло выделяется (т. е. $\Delta H \leq 0$), хотя все приведенные полимеры не способны к взаиморастворению. Это указывает на большую роль энтропийного члена в уравнении (7.15), который иногда определяет знак изменения свободной энергии при смешении.

При смешении неассоциированных жидкостей со слабым межмолекулярным взаимодействием энтропия системы растет. Это объясняется тем, что состояние равномерно перемешанных молекул после смешения жидкостей более вероятно (менее упорядочено), чем состояние до смешения, когда в отдельных объемах сгруппированы

однородные молекулы (система является более упорядоченной). Статистика показывает, что увеличение энтропии при смешении тем больше, чем больше число смешиваемых частиц в единице объема. При смешении 1 см^3 низкомолекулярной жидкости с 1 см^3 другой жидкости с небольшим размером молекул, когда число частиц (молекул) достаточно велико, энтропийный член $T\Delta S$ составит $4,15 \text{ кал/см}^3$. Если бы полимеры были неассоциированными жидкостями и ассоциаты макромолекул не возникали бы при смешении, увеличение энтропии $T\Delta S$ составило бы при их смешении всего $0,0042 \text{ кал/см}^3$. Такое незначительное увеличение энтропии при образовании идеальной смеси полимеров объясняется очень большим размером макромолекул, благодаря чему число их в единице объема относительно невелико и изменение энтропии незначительно.

Таблица 7.3

Теплоты смешения полимеров

Полимеры	Q , кал/г
Полибутадиеновый каучук + + бутадиен-стирольный каучук	+0,5
Полибутадиен + полистирол	+0,3
Натуральный каучук + + бутадиен-стирольный каучук	-0,3
Бутилцеллюлоза + полистирол	-1,3
Ацетилцеллюлоза + поливинилацетат	-2,9
Полиметакрилат + полиметилметакрилат	-2,5
Поливинилацетат + полиметилметакрилат	-1,0

Аморфные полимеры являются сильно ассоциированными жидкостями. Ряд экспериментальных данных позволяет думать, что степень ассоциации макромолекул каждого полимера увеличивается при смешении их друг с другом. Увеличение степени ассоциации означает возрастание ближнего порядка, что, в свою очередь, приводит к уменьшению энтропии. Следовательно, при смешении аморфных полимеров (расплавов) наблюдаются две тенденции в изменении энтропии: ее рост, вызванный перемешиванием макромолекул (или их ассоциатов), и уменьшение вследствие повышенной, избыточной ассоциации, т. е. увеличения степени ближнего порядка.

Экспериментальное определение величины $T\Delta S$ при смешении полимеров крайне затруднено. Вместе с тем можно рассчитать суммарное

изменение энтропии при совмещении, если предварительно определить термодинамические параметры смешиваемых полимеров. В табл. 7.4 приведены результаты, полученные Флори для смеси расплавов линейного полиэтилена и полиизобутилена.

Таблица 7.4

**Изменение термодинамических параметров
при смешении расплавов полиэтилена и полиизобутилена**

$T, ^\circ\text{C}$	$\frac{\Delta v}{v}, \%$	$\Delta H, \text{ кал/г}$	$T\Delta S, \text{ кал/г}$	$\Delta G, \text{ кал/г}$
25	0,031	0,030	–0,056	0,086
100	0,032	0,020	–0,063	0,083
150	0,037	0,025	–0,054	0,079

Из таблицы видно, что удельный объем смеси на 0,03% больше аддитивной величины, ΔH невелико и положительно (тепло поглощается), а $T\Delta S$ – отрицательная величина, что указывает на уменьшение энтропии при смешении расплавов полиэтилена и полиизобутилена.

Весьма вероятно, что такой характер изменения энтропии имеет место и при смешении других полимеров, так что если даже тепло при смешении выделяется, но тепловой эффект невелик, то уменьшение энтропии может привести к положительному значению ΔG и, следовательно, обусловить взаимную нерастворимость полимеров.

Термодинамическое рассмотрение проблемы совместимости дает объяснение тому факту, что подавляющее большинство полимеров взаимно нерастворимо, несовместимость является скорее правилом, чем исключением. К числу полимеров, смешивающихся неограниченно или, по крайней мере, в широком интервале составов, относятся поливинилацетат с нитроцеллюлозой, поливинилхлорид с бутадиен-нитрильным каучуком СКН-40, поливинилхлорид с метилметакрилатом, полистирол с поликапролактоном, цис-полибутадиен со статистическим бутадиен-стирольным сополимером, а также некоторые другие пары полимеров.

Наиболее полную информацию о состоянии взаимной растворимости полимеров дает фазовая диаграмма смеси на рис. 7.2. На основании расчета по теории Флори видно, что при нагревании до температур порядка 200°C полимеры совместимы в довольно широком интервале составов.

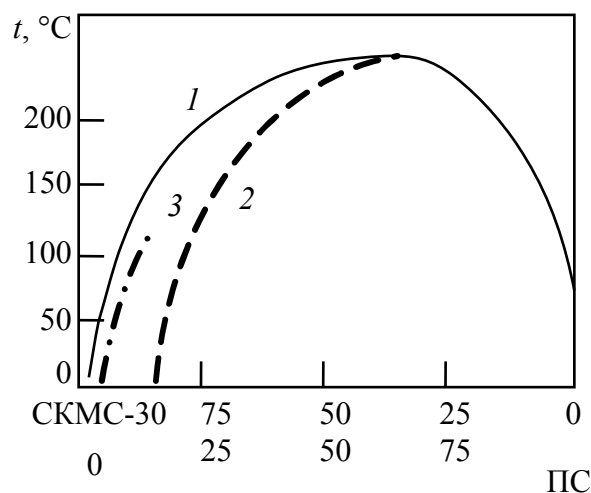


Рис. 7.2. Диаграмма фазового состояния смеси
 бутадиен-метилстирольного сополимера (СКМС-30)
 с низкомолекулярным полистиролом,
 молекулярная масса которого $2,4 \cdot 10^3$:
 1 – бинодаль; 2 – спинодаль;
 3 – граница области устойчивых эмульсий

Перемешивание расплавов взаимно нерастворимых полимеров приводит к возникновению двухфазных смесей, которые рассматриваются как особый вид коллоидных дисперсий «полимер в полимере». Физико-механические свойства дисперсных систем типа «полимер в полимере» определяются следующими основными параметрами:

- 1) природой непрерывной фазы (матрицы) и дисперсной фазы;
- 2) характером и интенсивностью взаимодействия частиц дисперсной фазы друг с другом и с матрицей;
- 3) размером частиц дисперсной фазы;
- 4) формой частиц дисперсной фазы.

Рассмотрим пути регулирования этих параметров и их оптимальные пределы.

Природа непрерывной фазы (матрицы) и дисперсной фазы. Содержание дисперсной фазы (эластомера) обычно не превышает 30–40%. В ударопрочных пластмассах ее доля колеблется в пределах 5–15 об. %. В тех случаях, когда эластомер добавляют для пластификации (повышения деформируемости хрупкого полимера, снижения температуры хрупкости), его содержание составляет 10–20 об. %. Примером может служить пластификация поливинилхлорида бутадиен-нитрильным каучуком или полипропилена этиленпропиленовыми сополимерами.

При увеличении содержания дисперсной фазы она может стать непрерывной, т. е. произойдет обращение фаз. Если дисперсной фазой был стеклообразный полимер, то обращение фаз приведет к резкому росту модуля (жесткости) смеси. В низкомолекулярных эмульсиях типа «масло – вода» при полном отсутствии эмульгатора обращение фаз наблюдается при соотношении компонентов, близком к 1 : 1. В смеси полимеров в очень широком диапазоне соотношений компонентов может наблюдаться состояние, когда обе фазы являются непрерывными. Структуру такой системы можно представить в виде двух объемных взаимопроникающих сред (сеток). Иногда ее называют «сетка в сетке». Причины возникновения подобных структур будут рассмотрены позднее. Определить, какой из полимеров – непрерывная фаза (матрица), а какой – дисперсная, довольно сложно.

Если полимеры сильно отличаются по электропроводности, то находят зависимость электропроводности смеси от ее состава. Электропроводность определяется в основном природой матрицы, поэтому вид кривой «электропроводность – состав смеси» позволяет установить область составов, в которой либо один, либо другой полимер является матрицей, а также приблизительно ограничить область обращения фаз.

Поскольку именно от механических свойств смеси зависит какой полимер образует непрерывную фазу, можно для определения области обращения фаз исследовать зависимость модуля упругости от состава. Эта зависимость схематически приведена на рис. 7.3. S-образный характер зависимости наблюдается только у смесей эластичных и твердых (кристаллических или стеклообразных) полимеров, когда модули компонентов различаются на несколько десятичных порядков. В других случаях выбирают температуру опыта, промежуточную между температурой стеклования T_c или температурой плавления $T_{пл}$ компонентов, чтобы обеспечить значительное различие в их модулях. Иногда определяют угол смачивания полимеров и их смеси какой-нибудь жидкостью, учитывая при этом, что угол смачивания смеси близок к значению угла смачивания полимера, образующего матрицу.

Для эластомеров можно определить адгезию смеси сначала к одному, а затем к другому эластомеру, входящему в состав смеси. Адгезия смеси $A+B$ к полимеру B велика, если B в смеси образует матрицу. Величина адгезии здесь приближается к величине когезии, т. е. к прочности связи на границе раздела двух одинаковых пленок из полимера B .

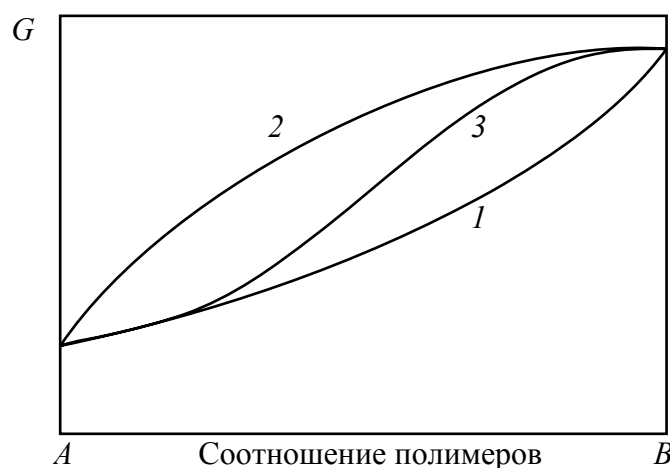


Рис. 7.3. Схематическое изображение зависимости модуля упругости от состава смеси полимеров с учетом большой разницы между модулями компонентов:

1 – кривая, рассчитанная исходя из предположения, что непрерывной фазой (матрицей) в смеси является полимер А;
 2 – кривая, рассчитанная исходя из предположения, что матрицей является полимер В; 3 – экспериментальная кривая, отражающая влияние обращения фаз смеси на соотношение компонентов

Если различие в свойствах смешиваемых полимеров относительно невелико, то характерная для обращения фаз форма кривой, показанная на рис. 7.3, не проявляется. В то же время часто обнаруживается действие других факторов, таких как изменение условий роста трещины при разрушении, значительное изменение исходной структуры смеси при больших деформациях, например в процессе течения, изменение межфазного взаимодействия и многое др. В этих случаях форма кривой «свойство – состав» отличается от S-образной, хотя в смеси существует двухфазная структура и происходит обращение фаз при изменении соотношения полимеров. На рис. 7.4 схематически показаны различные виды таких зависимостей, т. е. различные виды кривых «свойство – состав». Наиболее простая форма зависимости – аддитивная, прямолинейная, в других случаях возможно отклонение от аддитивности либо в сторону ее повышения, либо в сторону ее понижения.

Если основной целью является получение смеси с высокой прочностью, то чем больше кривая «прочность – состав» отклоняется от аддитивной в сторону повышения, тем лучше, особенно если на кривой наблюдается максимум (рис. 7.4, кривая 1 и 2). Если ставится задача облегчить переработку смеси, то стараются к данному полимеру добавить какой-либо другой, чтобы вязкость расплава была как можно

ниже аддитивной величины при данном составе смеси. Наиболее удачной является смесь, у которой на кривой «вязкость – состав» имеется минимум (рис. 7.4, кривая 3 и 4). Форма кривой «свойство – состав» обусловлена особенностями двухфазной структуры смеси. Такая кривая помогает оценить преимущества и недостатки смеси по сравнению с исходными полимерами, но не дает информации о взаимной растворимости полимеров, т. е. об их совместимости. Ошибочно думать, что чем ближе к аддитивной зависимости располагается кривая «свойство – состав», тем в большей мере совместимы полимеры.

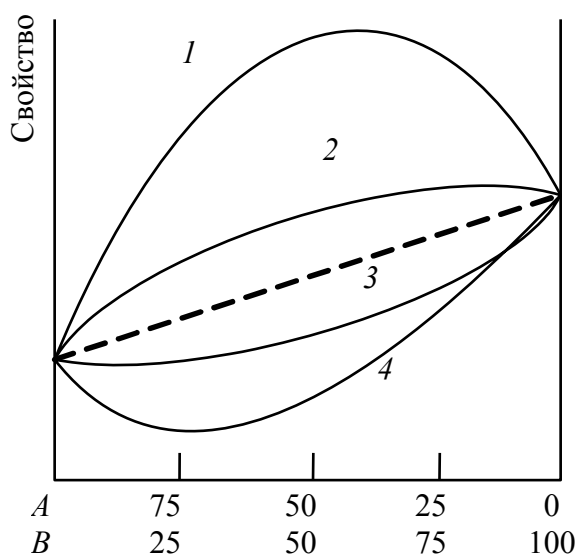


Рис. 7.4. Различные виды кривых «свойство – состав»
(пунктирная линия – аддитивная зависимость)

Зная структуру смеси, иногда можно понять причины возникновения той или иной формы экспериментальной кривой «свойство – состав». Не имея данных о структуре смеси, полученных из независимых опытов, нельзя судить о структуре на основании одних лишь кривых «свойство – состав». Исключение составляют случаи, когда теория позволяет на основании предполагаемой модели смеси рассчитать ход кривой «свойство – состав». Сопоставление экспериментальной кривой с теоретической позволяет получить информацию о структуре смеси в целом.

Взаимодействие частиц дисперсной фазы друг с другом и с матрицей. Благодаря высокой вязкости смеси полимеров броуновского движения частиц дисперсной фазы в ней не происходит. Взаимодействие частиц определяется в связи с этим структурой смеси, образующейся

в процессе смешения полимеров. Если объемная доля дисперсной фазы не превышает 20%, то ее частицы удалены на значительное расстояние и непосредственно друг с другом не взаимодействуют.

Обычно частицы имеют неправильную форму, чаще всего удлиненную. Это приводит к сближению концов удлиненных частиц и их взаимодействию через тончайшую прослойку полимера матрицы. Согласно классификации П. А. Ребиндера возникает коагуляционная структура (типа цепочечных сажевых структур в наполненных каучуках), особенно характерная для дисперсий с содержанием дисперсной фазы 25–40 об. %.

При содержании дисперсной фазы более 40 об. % создаются условия для коалесценции частиц, поэтому прослойка матрицы между ними исчезает. Возникают конденсационные структуры, при достаточном развитии которых по всему объему создается структура «сетка в сетке». Конденсационные структуры образуются также при прогреве смесей с содержанием частиц более 40 об. %, если конденсационная структура еще раньше в процессе смешения не возникла из-за низкой температуры. Нагревание ведет к своеобразной «сварке» частиц.

Характерной особенностью смесей полимеров является образование межфазного слоя со специфическим строением, обусловленное двойственной природой макромолекул, являющихся крупными образованиями, но одновременно состоящими из более мелких частиц – сегментов.

На рис. 7.5 приведена схема расположения макромолекулярных клубков на поверхности полимера. Ясно, что из-за плотной упаковки клубки на поверхности принимают менее вероятную, сплюснутую конформацию. При контакте двух полимеров происходят процессы взаимодиффузии, приводящие к переходу менее вероятных конформаций молекулярных клубков с поверхностных слоев в более вероятные конформации. Это неизбежно приводит к переходу части сегментов одного полимера в слой другого и к образованию межфазного слоя – слоя сегментальной совместимости, представляющего собой смесь сегментов разнородных полимеров.

Возможность возникновения слоя сегментальной совместимости в области контакта двух несовместимых полимеров вытекает также из данных о взаимной растворимости полимеров. На примере растворения полистирола в полиметилметакрилате видно, что взаимная растворимость полимеров резко возрастает при переходе к олигомерам с уменьшением молекулярной массы ниже значения 10^4 . Полистирол с $\overline{M}_w \leq 1600$ неограниченно растворяется в полиметилметакрилате.

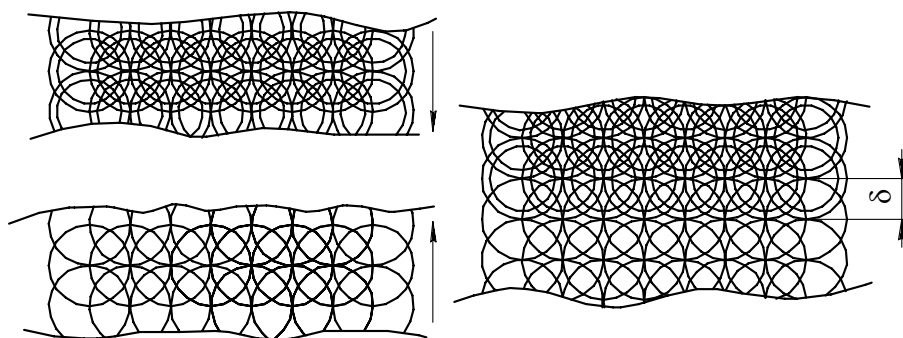


Рис. 7.5. Схема перехода молекулярных клубков на поверхности полимеров к более вероятному конформационному состоянию при осуществлении контакта несовместимых полимеров

Кинетический сегмент – величина среднестатистическая, которая зависит от того, в каких условиях проявляется гибкость макромолекулы. Наименьшая величина сегмента характерна для изолированной макромолекулы (сегмент Куна), несколько большая величина определяется из диффузионных опытов, еще большая – из реологических измерений. Размер сегмента, получаемый в разных экспериментах, колеблется от нескольких звеньев (связей С-С) до нескольких десятков связей. Молекулярные массы сегментов соответствуют области неограниченной взаимной растворимости полимеров.

Сегмент является структурной единицей, участвующей как единое целое в элементарном акте теплового движения, поэтому именно он может переходить из одного полимера в другой в процессе диффузии на поверхности контакта взаимно не растворимых полимеров.

Эти представления, развитые В. Н. Кулезневым впоследствии получили теоретическую трактовку в работах Е. Гелфанда, Д. Мейера, Г. Каммера. На их основании оказалось возможным вычислить толщину межфазного слоя δ по формуле Каммера:

$$\delta = \frac{(\sigma_2 - \sigma_{1.2})V_{20}^S}{RT(r_2/r_1)\phi_1^S}, \quad (7.16)$$

где σ_2 – поверхностное натяжение одного из полимеров, $\sigma_{1.2}$ – межфазное натяжение; V_{20}^S – мольный объем сегмента; r_1 и r_2 – степени полимеризации каждого полимера; ϕ_1^S – объемная доля компонента 1 в межфазном слое.

Толщина межфазного слоя (слоя сегментальной совместимости) по данным разных авторов колеблется от 1 до 15 нм.

Если в процессе получения смеси равновесие не достигнуто (например не завершилось расслаивание на границе раздела полимеров при изменении температуры), то размеры межфазного слоя могут оказаться более значительными. Наличие межфазного слоя приводит к ограничению подвижности сегментов одного или обоих контактирующих полимеров, что вносит изменения в надмолекулярную структуру (например меняется плотность) в слое, непосредственно примыкающем к межфазному. Вблизи межфазного слоя могут концентрироваться низкомолекулярные фракции полимера, специально вводимые в смесь добавки и случайные примеси. Все это приводит к тому, что наряду с межфазным слоем сегментальной совместимости в области контакта полимеров возникает весьма протяженный граничный слой – часть полимера с измененной структурой и свойствами, наличие которого влияет на формирование комплекса свойств смеси полимеров.

Можно указать несколько способов регулирования взаимодействия полимеров в межфазном слое с целью изменения прочности связи «полимер – полимер» и свойств граничного слоя.

Если смешение велось при температуре ниже T_c полимера дисперсной фазы, то межфазный слой не сформирован полностью и его толщину можно увеличить прогревом смеси при $T > T_c$. Так, при введении порошка поливинилхлорида (ПВХ) в бутадиен-нитрильный сополимер при 70°C получают смесь, свойства которой заметно улучшаются после прогрева при 120–150°C.

Вводя привитой полимер или блоксополимер $A-B$ в смесь полимеров A и B , увеличивают их взаимодействие в межфазном слое, поскольку вводимая добавка в процессе смещения преимущественно концентрируется в межфазном слое. Аналогичный результат можно получить, вводя блоксополимер с компонентами, отличными от A и B , но так, чтобы они обладали повышенным сродством соответственно к A и B . Таким образом, вводимый полимер играет роль полимера-посредника, как бы увеличивающего совместимость смешиваемых полимеров.

Значительное повышение прочности связи полимеров достигается при их совулканизации в межфазном слое, т. е. при возникновении химических связей между разнородными полимерами. Даже если химические связи в межфазном слое возникают между одинаковыми макромолекулами, образовавшаяся пространственная сетка одного полимера оказывается заключенной в такую же пространственную сетку другого полимера, что обеспечивает эффект, аналогичный возникновению химических связей между разнородными полимерами.

При введении пластификаторов, ограниченно совместимых с каждым полимером в смеси, можно создать условия для их миграции не только на внешнюю поверхность смеси, но и непосредственно в межфазный слой. Это уменьшит взаимодействие полимеров, вязкость смеси и приведет в то же время к снижению механической прочности.

Размер частиц дисперсной фазы. Размер частиц дисперсной фазы в смеси полимеров определяется главным образом соотношением вязкостей смешиваемых полимеров и условиями смешения. Наиболее определенно размеры частиц фиксируются в том случае, когда полимеры смешиваются в виде латексов или искусственных водных дисперсий. Если оба латекса стабилизированы одинаковым поверхностно-активным веществом (в связи с этим не наблюдается селективная агрегация глобул), коагуляция смеси латексов приводит к равномерному распределению в коагуляте глобул разнородных полимеров. После коалесценции (слипания) глобул полимеров возникает дисперсия «полимер в полимере», в которой размер частиц дисперсной фазы равен размеру глобул исходного латекса, т. е. чаще всего 0,02–0,2 мкм. Для полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии на вальцах и в смесителе, минимальный размер частиц достигается при смешении полимеров, имеющих близкие значения вязкости. Если преобладает менее вязкий полимер, его вводят в более вязкий малыми порциями, постепенно разбавляя (разжижая) последний. Вязкость смешиваемых полимеров можно регулировать, добавляя в полимеры наполнители, которые иногда избирательно концентрируются в одном из полимеров. Так, углеродная сажа при смешении полибутадиенового каучука с другими каучуками концентрируется в полибутадиене, повышая его вязкость.

Введением пластификатора можно снизить вязкость одного или обоих полимеров. Так, добавление диметилфталата в смесь бутадиен-нитрильного каучука (СКН-40) и полибутадиена (или полиизопрена) снижает вязкость только СКН-40, т. к. полибутадиен в диметилфталате практически не набухает. Включение в ту же смесь вазелинового масла снижает вязкость только полибутадиена по аналогичной причине. Эффект селективной (избирательной) пластификации или наполнения оказывает огромное влияние и на механические свойства смесей и вулканизатов.

Диспергирование полимера в полимере при смешении их на смесительном оборудовании состоит первоначально в деформировании частиц полимера и их вытягивании. Современные смесители сконст-

руированы так, что направление деформации постоянно меняется. Это приводит к разрыву крупных частиц и образованию более мелких. Если направление деформации не меняется, то частицы деформируются в длинные тонкие цилиндры (волокна), которые затем разрываются на мелкие капельки под действием тех же механических напряжений или вследствие потери устойчивости возникшего жидкого цилиндра, который через некоторое время самопроизвольно (без внешних воздействий) может мгновенно разрушиться на множество мелких капелек.

При определенной степени деформации смеси в процессе смешения величина деформации частицы диспергируемого полимера зависит от интенсивности взаимодействия полимеров в межфазном слое. Незначительное взаимодействие может привести к своеобразному «проскальзыванию» частицы относительно матрицы и ухудшению смесительного эффекта. Чем ближе по химической природе смешиваемые полимеры (т. е. чем ближе значения энергии когезии), тем больше сегментальная совместимость в межфазном слое и тем лучше диспергируются частицы в полимерной матрице. Таким образом, наименьший размер частиц в процессе смешения достигается тогда, когда наряду с близкими значениями вязкости смешиваемые полимеры похожи по химической природе (энергии когезии).

Размер частиц в смеси полимеров колеблется в пределах от 0,1 до 5–10 мкм, дальнейшее увеличение размера делает смесь грубой и ухудшает ее механические свойства, как и чрезмерное уменьшение размера частиц. Количественно зависимость механических свойств от размера частиц пока не изучена, лишь в отдельных случаях найден оптимальный размер частиц дисперсной фазы. Так, при получении ударопрочного полистирола максимальная ударная прочность достигается, если размер частиц каучука оставляет 1–5 мкм, а при получении смол АБС размер частиц пластика – 0,1–1 мкм.

При значительном уменьшении размера частиц дисперсной фазы увеличивается ее количество, находящееся в переходном слое, т. е. растет удельная поверхность раздела фаз. Уменьшение r при сохранении постоянной толщины переходного слоя Δr увеличивает объем переходного слоя по отношению к объему частицы. В пределе объем собственно дисперсной фазы может оказаться столь малым, что система потеряет свойства двухфазной и вся дисперсная фаза как бы окажется в переходном слое. На рис. 7.6 сравниваются свойства двухфазных и однофазных смесей ПВХ и бутадиен-нитрильного каучука СКН-40.

Специальными опытами было показано, что эти полимеры в пленке, полученной выпариванием из раствора в общем растворителе, образуют однофазную смесь. На рисунке видно, что прочность однофазных смесей (кривая 3) ниже прочности двухфазных смесей (кривые 1 и 2).

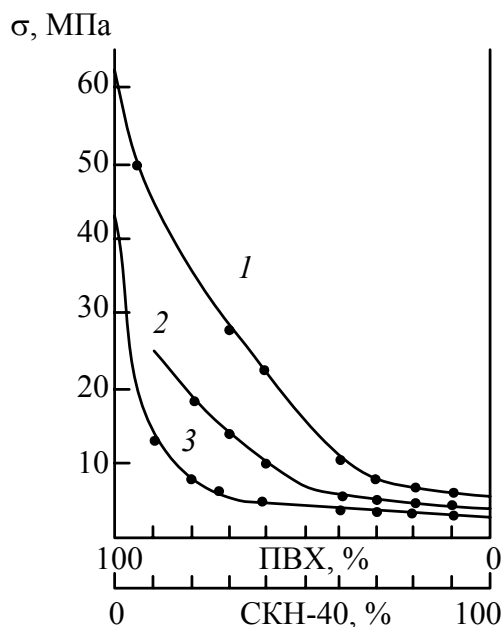


Рис. 7.6. Влияние условий получения на прочность смесей поливинилхлорида и бутадиен-нитрильного каучука СКН-40:
 1, 2 – смеси, полученные на вальцах при 70°C, а затем прогретые на прессе при 160°C (1) или при 70°C (2);
 3 – смесь, полученная высушиванием пленки, отлитой из раствора

Таким образом, при получении смеси полимеров оптимальные свойства обеспечиваются при оптимальном размере частиц дисперсной фазы.

Наименьший размер частиц в смеси достигается методами создания полимер-полимерных систем, отличающимися от простого механического смешения. Одним из таких методов является выделение дисперсной фазы благодаря потере растворимости одного полимера в другом. Это может быть достигнуто понижением температуры однофазной смеси полимеров настолько, чтобы один из них выделился в виде дисперсной фазы; изменением состава смеси, когда небольшие добавки полимера также приводят к образованию новой фазы, либо, наконец, в процессе полимеризации мономера в матрице другого

полимера, когда рост молекулярной массы приводит к потере растворимости и выделению полимера в виде высокодисперсных частиц.

На рис. 7.2, где показана фазовая диаграмма смеси бутадиен-метилстирольного сополимера (СКМС-30) с низкомолекулярным полистиролом, кривая 3, расположенная между бинодалью и спинодалью, ограничивает область существования устойчивых лиофильных эмульсий. Такие эмульсии с размером частиц 40–80 нм возникают, потому что при переходе через бинодаль теряется взаимная растворимость макромолекул, но остается очень высокой взаимная растворимость сегментов. Возникает особенно большой межфазный слой, который оказывает стабилизирующее действие на эмульсию и делает ее термодинамически устойчивой.

Протяженный межфазный слой лиофильной эмульсии сокращается до обычных размеров при переходе через спинодаль (область абсолютной неустойчивости системы) и перестает быть фактором стабилизации эмульсии, благодаря чему наступает коалесценция частиц и их укрупнение до размеров, обычных для смеси полимеров.

Известно, что ограниченная совместимость сегментов в межфазном слое приводит к их неплотной упаковке, что выражается в увеличении свободного объема в межфазном слое. В лиофильных эмульсиях, где протяженность межфазного слоя особенно велика, это приводит к значительному снижению вязкости такой эмульсии (рис. 7.7). Видно, что в узком диапазоне составов вязкость снижается в несколько раз.

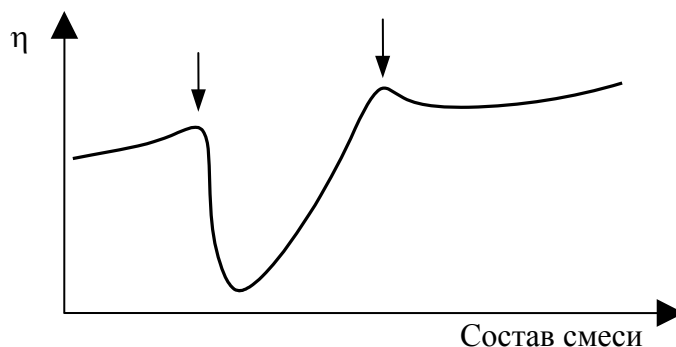


Рис. 7.7. Схематическое изображение падения вязкости в критической области. Стрелки показывают начало и конец области существования лиофильных эмульсий (см. также рис. 7.2)

При дальнейшем изменении состава вязкость возвращается практически к прежнему уровню, после того как лиофильная эмульсия

перестает существовать, переходя в обычную термодинамически неустойчивую эмульсию с большим размером частиц. Растворимость полимера в полимере обычно невелика, поэтому указанный эффект образования лиофильной эмульсии и снижения вязкости наблюдается иногда при добавлении долей процента одного полимера к другому. Накоплен большой экспериментальный материал в этой области и создана теория, объясняющая падение вязкости при образовании эмульсии.

Форма частиц дисперсной фазы. Сегментальная совместимость обуславливает крайне низкие значения поверхностного натяжения на межфазной границе раздела полимеров. Точно измерить межфазное натяжение трудно вследствие высокой вязкости полимеров. Косвенные методы позволили, например, оценить межфазное поверхностное натяжение на границе раздела «полистирол – полиизопрен» (около $1 \cdot 10^{-3}$ Н/м, или 1 дин/см). Такое низкое значение поверхностного натяжения способствует тому, что частицы дисперсной фазы не проявляют ярко выраженной тенденции к сокращению границы раздела, т. е. переходу вытянутых анизометричных форм в форму шара. Высокая вязкость среды и низкое межфазное натяжение способствуют сохранению анизометричности частиц при переработке смесей полимеров.

Вытянутая форма частиц приводит к тому, что они начинают контактировать друг с другом уже при сравнительно низких концентрациях в смеси. Резкое увеличение прочности при наполнении, например, каучука полистиролом наблюдается после того, как содержание полистирола достигает 25–30%. Если бы частицы полистирола были сферическими, такое резкое увеличение прочности произошло бы при большем содержании полистирола. Контакты вытянутых частиц дисперсной фазы через тонкие прослойки полимера, образующего матрицу, приводят к образованию конденсационных структур, о которых уже говорилось выше. Полная коалесценция частиц в точках контакта приводит к возникновению непрерывной фазы того полимера, который раньше находился в виде частиц. Возникает структура «сетка в сетке», причем обе фазы, будучи непрерывными, сильно ориентированы в направлении действия сдвига при перемешивании или экструзии. Ориентация может быть настолько сильно развитой, что полимер, находившийся прежде в виде дисперсной фазы, образует волокна в матрице другого полимера. Эти волокна можно выделить, если растворить матричный полимер в селективном растворителе.

Высокая анизометричность приводит к анизотропии свойств смеси полимеров. Действительно, в полимере, выходящем, например, из головки экструдера, наблюдается ориентация макромолекул в направлении сдвига. Это в ряде случаев приводит к тому, что прочность (и ряд других свойств) в направлении экструзии выше, чем в перпендикулярном направлении. В смеси полимеров благодаря наличию двухфазной структуры на ориентацию макромолекул накладывается ориентация частиц, вытягивающихся вплоть до образования волокон. Анизотропия свойств в смесях полимеров при этом сильно возрастает. На рис. 7.8 показано относительное увеличение прочности пленок из смеси полиэтилена и полипропилена, полученных обычной экструзией без вытяжки. Если в полиэтилене и полипропилене анизотропия прочности практически отсутствует (при данных условиях получения), то в их смесях прочность в направлении экструзии более чем в два раза превышает прочность в перпендикулярном направлении.

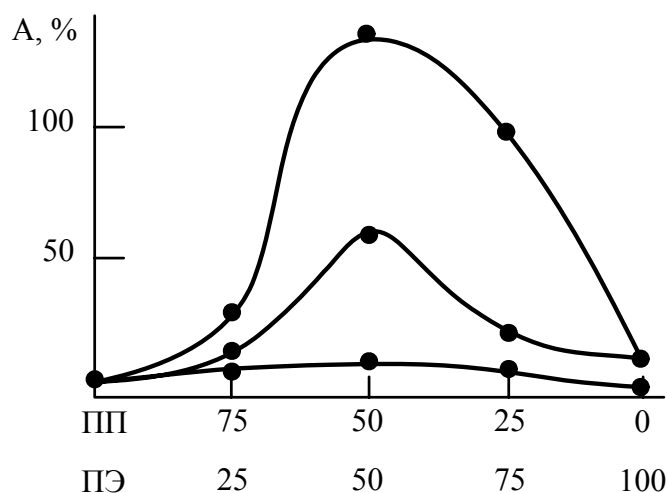


Рис. 7.8. Анизотропия прочности в смесях полиэтилена и полипропилена, полученных экструзией из расплава без вытяжки:

- 1 – после быстрого охлаждения;
- 2 – после прогрева экструдата при 80°C;
- 3 – после прогрева экструдата при 140°C

Таким образом, параметры коллоидной структуры смесей полимеров зависят от свойства смешиваемых полимеров, вида оборудования для механического смешения, выбора метода немеханического совмещения (например полимеризация мономера в матрице другого полимера), количества и природы вводимых добавок.

8. ЭКСТРУЗИЯ [13, 14, 17, 19]

8.1. Сущность процесса экструзии

Экструзия – это технологический процесс, сущность которого состоит в превращении материала в заготовку необходимой формы путем его продавливания через формующий инструмент (головку). Методом экструзии в промышленности переработки полимеров изготавливают самые разнообразные изделия – трубы, листы, пленки, профильные изделия, кабельные оболочки и др.

Основной процесс, происходящий при экструзии, – это транспортирование материала вдоль винтового канала, образованного внутренней поверхностью цилиндра и нарезкой червяка. Транспортирование, как правило, сопровождается интенсивным деформированием материала и развитием давления в винтовом канале. Одновременно с транспортированием в канале могут протекать самые различные процессы: смешение компонентов материала, обусловленное его деформированием; нагрев материала за счет превращающейся в тепло работы деформирования или за счет тепла, поступающего от цилиндра, снабженного нагревателями; переход материала из твердого в вязкотекучее путем нагрева; инициирование нагревом различных химических реакций в материале; уплотнение и монолитизация рыхлых сыпучих материалов вследствие развивающегося давления; удаление из материала какого-либо из компонентов (например отжатие под действием давления влаги из каучука или регенерата, удаление растворенных в расплаве полимера газообразных веществ).

Червячная машина работает, как правило, совместно со сменным инструментом (экструзионный головкой), устанавливаемым на выходе из отверстия цилиндра. Материал продавливается через каналы экструзионной головки под действием давления, развивающегося в канале червяка. Основные функции головок состоят в следующем: придание непрерывно выдавливаемому из головки материалу конфигурации будущего изделия или полуфабриката; наложение слоя материала на какой-либо сердечник, протягиваемый через головку; фильтрация материала. Иногда червячная машина не имеет головки. В этом случае она нагнетает материал в промежуточную емкость, откуда он периодически отбирается для формования в изделие, например, методом прессования.

Принципиальная схема одночервячного экструдера, предназначенного для переработки термопластов, представлена на рис 8.1. Экструдруемый термопласт в виде гранул (реже порошка) из бункера (9) через окно (10) загрузочной секции цилиндра (8) попадает в винтовой канал вращающегося червяка (6). При транспортировке червяком в этой секции материал уплотняется, а заключенный между гранулами воздух уходит обратно через окно в бункер.

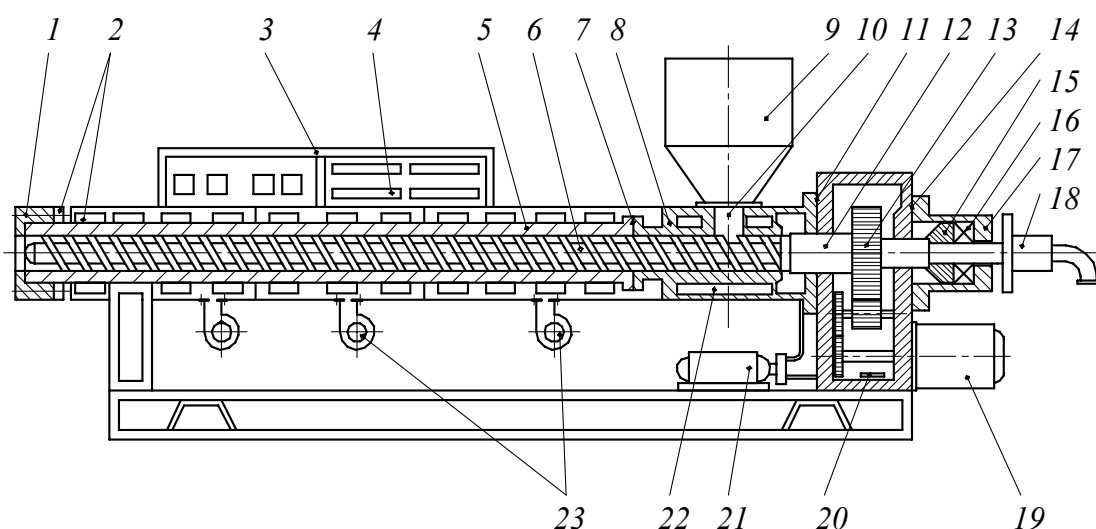


Рис. 8.1. Принципиальная схема одночервячного экструдера для переработки термопластов:

- 1 – фланец цилиндра; 2 – нагреватели;
- 3 – пульт электро- и тепловой автоматики;
- 4 – прибор теплового контроля; 5 – обогреваемая секция цилиндра; 6 – червяк;
- 7, 11, 14 – болтовые соединения; 8 – загрузочная секция цилиндра;
- 9 – бункер; 10 – окно загрузочной секции цилиндра;
- 12 – выходной вал цилиндра; 13 – редуктор; 15 – упорная шайба;
- 16 – упорный подшипник; 17 – корпус подшипника;
- 18 – устройство для подачи охлаждающей жидкости в червяк; 19 – электродвигатель;
- 20 – змеевик для охлаждающей воды; 21 – масляный насос;
- 22 – канал для циркуляции охлаждающей воды; 23 – вентиляторы

Попадая в обогреваемую секцию цилиндра (5), материал прогревается и переходит в вязкотекучее состояние. Прогрев и его плавление осуществляются как за счет тепла, подводимого от расположенных на цилиндре нагревателей (2), так и за счет тепла, выделяющегося при интенсивном деформировании уже образовавшегося расплава. На этой стадии воздушное пространство между размягчающимися и продолжающимися уплотняться гранулами исчезает полностью. Объем,

занимаемый материалом, при этом уменьшается, поэтому во избежание образования пустот в потоке материала, движущегося по винтовому каналу, его выполняют с глубиной, монотонно уменьшающейся по ходу продвижения материала.

Подготовленный таким образом расплав термопласта продавливается червяком через каналы формующего инструмента (экструзионной головки), укрепляемого на фланце (1) цилиндра.

Надежность подачи материала в канал червяка и равномерность его захвата и транспортирования винтовой нарезкой в загрузочной секции цилиндра – один из важных факторов обеспечения стабильной производительности экструдера. Стабильная производительность – неперемutable условие размерной стабильности экструдированного изделия. Между тем, только гранулированные материалы равномерно и бесперебойно просыпаются из бункера (9) через окно (10) по мере отбора их червяком. В связи с этим при переработке порошкообразных и слабо сыпучих материалов червячные машины оснащаются специальными загрузочными устройствами, обеспечивающими принудительное питание, а рабочие поверхности цилиндра и червяка в области загрузочной секции (8) часто снабжаются элементами, способствующими захвату и транспортированию материала.

Загрузочная секция (8), контактируя с обогреваемой секцией (5), сама может нагреваться до температур, близких к температуре плавления. По этой причине возможно прилипание материала к стенкам загрузочного окна и прекращение подачи его из бункера. Во избежание нагрева секция (8) охлаждается водой, циркулирующей в канале (22).

При обработке резиновых смесей возможны два варианта питания шприц-машины: непрерывная подача ленты холодной или подогретой резиновой смеси непосредственно в загрузочное окно первой секции цилиндра; периодическая загрузка рулона смеси в загрузочный люк, из которого она передавливается в загрузочное окно плунжером пневмоцилиндра.

Во всех конструкциях червячных машин обогрев цилиндра используется в период пуска, чтобы достичь рабочей температуры цилиндра. По достижении установившегося режима работы количество тепла, выделяющегося в результате рассеяния (диссипации) работы деформирования материала при транспортировании его в канале червяка, зачастую превышает то количество тепла, которое необходимо для нагрева материала до требуемой температуры. Его излишек в таких случаях отводится системами охлаждения цилиндра и червяка.

Червяк охлаждается водой или (реже) высококипящими жидкостями, подаваемыми из устройства (18) в просверленное в нем центральное отверстие. Цилиндр может иметь жидкостное или, как показано на схеме, воздушное (при помощи вентиляторов (23)) охлаждение. Как видно из рис. 8.1, обогреваемая секция имеет три (а часто четыре и более – в зависимости от типоразмера машины) зоны независимого теплового регулирования. Для каждой из них сигнал от установленной в теле цилиндра термопары подается на прибор теплового контроля (4) (смонтирован на пульте электро- и тепловой автоматики (3)), где он сравнивается с заданной температурой. Если фактическая температура цилиндра превышает заданную, то подается команда на отключение нагревателей (2) и включение вентиляторов (23) системы воздушного охлаждения, и наоборот.

При продавливании расплава через каналы головки вследствие значительного гидравлического сопротивления каналов и высокой вязкости материала на входе в головку (т. е. перед червяком) развивается давление, достигающее иногда 40 МПа. В результате возникает значительное осевое усилие, действующее на червяк и стремящееся переместить его вправо.

8.2. Качественный анализ работы экструдера

Качество выходящего из цилиндра расплава, производительность машины и затрачиваемая на вращение червяка мощность непосредственно зависят от силового взаимодействия материала с рабочими поверхностями червяка и цилиндра, а также от обусловленного этим взаимодействием механизма движения и прогрева материала в канале червяка.

В обычной пластицирующей машине полимерный материал, перемещаясь по каналу червяка, проходит через три состояния: в начале это твердый материал, затем – смесь расплава и твердого материала и, наконец, расплав. Для соответствующих этим состояниям участков канала (функциональных зон) приняты следующие названия: зона питания, или зона загрузки; зона пластикации, или зона плавления, или переходная зона; зона расплава, или зона дозирования.

Зона питания. Частицы материала в виде гранул или порошка из загрузочного окна (1) свободно просыпаются на винтовую поверхность нарезки червяка (2) и скатываются с нее под воздействием силы тяжести (рис. 8.2). При указанном стрелкой направлении вращения поверхность (2) двигается вверх вместе с частицами, которые,

продолжая сыпаться с нее, в итоге смещаются влево. Таким образом, движущей силой процесса транспортирования материала является преимущественно сила его веса.

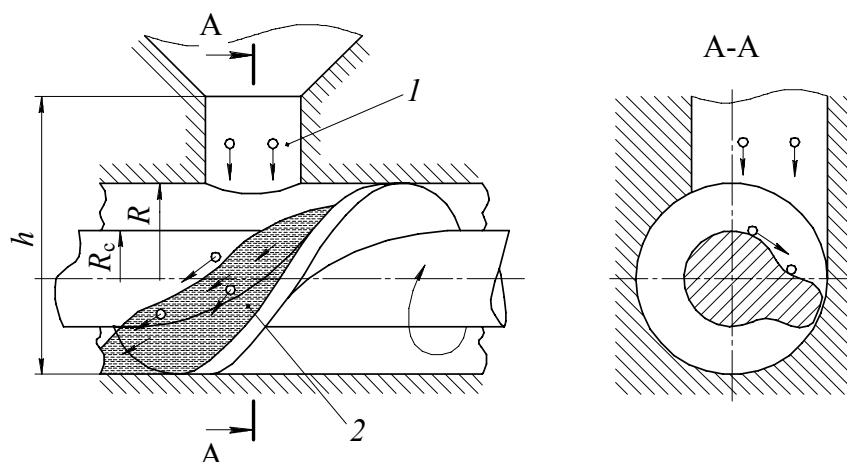


Рис. 8.2. Движение материала в расплаве червяка:
1 – загрузочное окно; 2 – винтовая поверхность нарезки червяка

Свободному перемещению материала в канале препятствует сопротивление на выходе из цилиндра, вследствие чего практически на всей длине червяка материал полностью заполняет канал и в нем развивается давление. Очередная порция материала, переместившись вдоль по цилиндру на небольшую длину, равную примерно одному шагу нарезки, встречает материал предыдущих порций (уже уплотнившийся и полностью заполнивший канал) и присоединяется к нему. В этой части канала вследствие развивающегося в уплотняемом материале давления на поверхностях контакта его с червяком и цилиндром возникает сила трения. Положительная разность между силами трения в парах «материал – цилиндр» и «материал – червяк» является основной движущей силой транспортирования на участке уплотненного твердого материала, и это является первым отличием движения уплотненного материала от движения рыхлого материала под загрузочным окном. Второе отличие состоит в том, что уплотненные частицы уже не могут свободно смещаться друг относительно друга и двигаются в канале как монолитная масса (пробка).

Приближенное представление о механизме движения уплотненного материала можно получить, сравнив его с гайкой, навинченной на винт – червяк. Если гайка не соприкасается ни с чем кроме винта, то при вращении его она начинает вращаться вместе с ним. Если же пре-

пятствовать повороту гайки, то она начинает перемещаться вдоль по оси винта поступательно, скользя по его нарезке. Препятствие повороту гайки – материала – в рассматриваемом случае оказывает контактирующая с ним поверхность цилиндра, однако она не может полностью исключить вращательное движение материала, так что расстояние, на которое смещается полимер за один оборот червяка, несколько меньше шага нарезки. Чем больше отмеченная разность сил трения, тем больше величина этого смещения, тем, следовательно, больше производительность зоны питания и создаваемый ею напорный эффект, способствующий транспортированию материала в последующих зонах.

С целью повышения производительности стремятся различными способами коэффициент трения пары «материал – цилиндр» увеличить, а пары «материал – червяк» уменьшить.

Давление p , развивающееся в канале на выходе из зоны питания, создает усилие, действующее на материал этой зоны в направлении, обратном направлению его движения. Противоположностью разности сил трения, являющейся движущей силой F_d , создаваемой давлением, является сила сопротивления движению F_c . Чем F_c меньше по абсолютной величине и по сравнению с F_d , тем больше производительность зоны и тем в меньшей степени самопроизвольные, неконтролируемые пульсации давления сказываются на производительности Q . В этом случае говорят, что *напорно-расходо-вая характеристика*, т. е. функция $Q(p)$, обладает достаточной жесткостью.

Чтобы обеспечить достаточную жесткость напорно-расходо-вой (рабочей) характеристики зоны, стремятся увеличивать F_d по отношению к F_c .

Движущая сила F_d есть результирующая баланса сил трения и, следовательно, представляет собой произведение давления в канале на коэффициент трения и на площадь поверхности трения, которая пропорциональна длине зоны. Величина же F_c есть произведение давления на площадь поперечного сечения канала и, следовательно, от длины зоны не зависит. Таким образом, удлиняя зону, можно увеличивать F_d по сравнению с F_c , обеспечивая тем самым большие значения Q и большую жесткость характеристики $Q(p)$. У большинства универсальных червячных пластикаторов длина зоны питания составляет (4–6) D .

Работа сил трения скольжения материала по стенкам канала превращается в тепло, выделяющееся на поверхностях и вызывающее нагрев как полимера, так и стенок канала. При этом температура стенки цилиндра может превысить температуру, соответствующую максимуму

упомянутой функции $f(T)$. Это приведет к резкому уменьшению силы трения на поверхности цилиндра, препятствующей вращательному движению материала, и, следовательно, к уменьшению производительности. Во избежание этого избыточное количество генерируемого на поверхности цилиндра тепла отводят, оснащая часть цилиндра, соответствующую зоне питания, каналами водяного охлаждения. Поддержание оптимальной температуры цилиндра в зоне питания осуществляют регулированием расхода воды в каналах охлаждения.

Зона пластикации. Из зоны питания пробка твердого материала, движущегося по винтовому каналу червяка, попадает в зону пластикации. Температура цилиндра $T_{\text{ц}}$ в этой и следующих зонах, в отличие от зоны питания, значительно выше температуры плавления материала.

Механизм перехода термопластов в вязкотекучее состояние в этой зоне можно наглядно представить, рассмотрев картину транспортирования в обращенном движении, т. е. предположив, что червяк неподвижен, а цилиндр вращается с окружной скоростью V , равной реальной скорости гребня нарезки червяка. Зона пластикации охватывает несколько витков канала, поэтому (также в целях наглядности) представим эту зону канала развернутой на плоскости (рис. 8.3).

Плоский прямоугольный канал (7) накрыт плоской крышкой (8) (рабочей поверхностью цилиндра), смещающейся под углом φ по отношению к продольной оси канала z со скоростью V (здесь φ – угол подъема винтовой нарезки червяка). Твердый материал (1) движется вдоль канала со скоростью $V_{\text{м}}$. Как только он попадает в обогреваемую секцию цилиндра с температурой $T_{\text{ц}}$, большей $T_{\text{г}}$, он начинает плавиться на поверхности контакта с цилиндром, образуя пленку расплава (2) (см. сечения канала А-А). Расплав прилипает к стенке цилиндра и увлекается ею к толкающей стенке (3) нарезки благодаря поперечной компоненте скорости цилиндра $V_{\text{х}}$. Пленка расплава, натолкнувшись на стенку (3), как бы соскребается с цилиндра и скапливается перед стенкой (3), образуя область расплава (4), которая также начинает перемещаться вдоль канала.

По мере продвижения твердой пробки все большая доля материала переходит из нее в пленку и затем в область расплава (4), которая, расширяясь, оттесняет все уменьшающуюся по ширине пробку к пассивной стенке канала (5). Процесс плавления можно было бы считать законченным в том месте канала, где ширина пробки K становится равной нулю; длина зоны пластикации в этом случае была бы равной $z_{\text{п}}$. Однако монолитность пробки (1) не сохраняется вплоть до конца ее плавления.

При достижении $K = (0,1-0,2)B$ (где B – ширина канала) прочность ее становится низкой, и развившимся в области (4) циркуляционным течением пробка разрывается на отдельные фрагменты и разносится по всему поперечному сечению канала. Реальная длина зоны, характеризующая рассмотренным механизмом плавления, несколько меньше $z_{\text{п}}$.

Переход гранулированного или порошкообразного материала в расплав сопровождается уменьшением его объема, поэтому во избежание образования пустот в канале и с целью надежного прижатия пробки к стенке цилиндра объем канала, приходящийся на один его виток, в зоне пластикации делают уменьшающимся по ходу материала. Это достигается уменьшением глубины канала H или шага нарезки t .

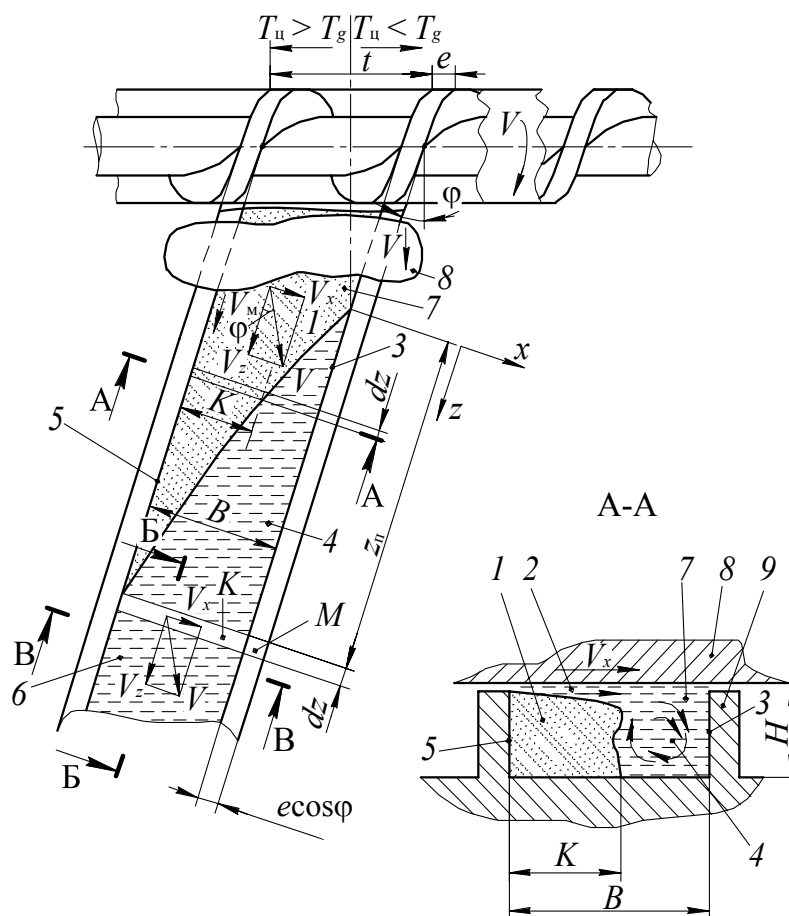


Рис. 8.3. Схема движения и плавления термопласта в зоне пластикации:

- 1 – твердый материал (пробка); 2 – пленка расплава;
- 3 – толкающая стенка нарезки червяка; 4 – область расплава;
- 5 – пассивная стенка канала; 6 – расплав в зоне дозирования;
- 7 – канал червяка; 8 – цилиндр;
- 9 – зазор между гребнем нарезки червяка и цилиндром

Толщина образующейся пленки (2) (рис. 8.3) очень мала: не превышает нескольких десятых долей мм, поэтому в ней из-за разности скоростей пробки V_m и цилиндра V расплав подвергается чрезвычайно интенсивному сдвиговому деформированию. Преобразующаяся в тепло работа деформирования вносит значительный вклад в прогрев и плавление материала. Несколько меньший вклад от аналогичных по природе диссипативных тепловыделений наблюдается в области (4). В высокоскоростных машинах диссипативные тепловыделения часто бывают достаточными для плавления и разогрева расплава до требуемой температуры. Обогрев цилиндра в этом случае включают только при пуске машины. Такой режим работы пластикаторов называют *автогенным*.

В заключение необходимо отметить, что рассмотренный пленочный механизм плавления не соблюдается для некоторых термопластов в порошкообразном состоянии. Кроме того, он может быть не столь явно выраженным при работе сильно изношенных червяков. В этом случае большой зазор (9) (рис. 8.3) между гребнем нарезки и цилиндром не препятствует оттоку образовавшегося в пленке расплава в предыдущий виток, так что твердый материал (1) не отжимается к стенке (5), оказывается посередине канала и разрушается гораздо скорее, вследствие чего область пленки с интенсивной теплогенерацией в ней исчезает, и интенсивность плавления резко уменьшается. Как правило, длина зоны пластикации составляет (8–12) D .

Зона дозирования. Все сечение канала в зоне дозирования (6) (рис. 8.3) занято расплавом, в котором могут содержаться вкрапления отдельных непроплавленных (или частично оплавленных) гранул или их агломератов, образовавшихся при разрушении пробки твердого материала в зоне пластикации. Скорости материала во всех точках сечения канала не равны по величине и не коллинеарны. Кинематика движения расплава в зоне дозирования столь сложна из-за того, что вектор скорости цилиндра V не параллелен оси канала z . Вид траектории каждой из материальных частиц определяется тем, что полный вектор скорости ее \vec{v} можно представить как сумму двух компонент v_x и v_y , расположенных в плоскостях поперечного (В-В) и продольного (Б-Б) сечений канала (рис. 8.3 и 8.4), т. е. в плоскостях xu и yz .

Вследствие прилипания расплава к стенкам канала его скорость у стенок равна скорости самих стенок. Продольная компонента скорости цилиндра V_z (рис. 8.4) вызывает поток вдоль канала с эпюрой скоростей, показанной на рис. 8.4 (а) (позиция 1). Этот поток называется

вынужденным, т. к. движущаяся верхняя стенка канала вынуждает течь расплав в направлении выхода из канала.

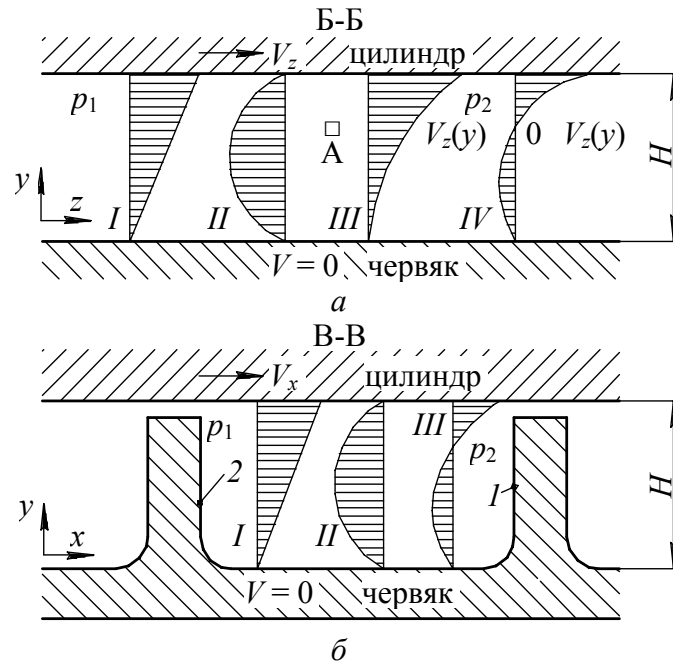


Рис. 8.4. Поля скоростей расплава в продольном (а) и поперечном (б) сечениях канала зоны дозирования (соответственно Б-Б и В-В на рис. 8.3)

На выходе из канала, как правило, существует значительное давление, в связи с чем вынужденный поток направлен в сторону возрастания давления (на рис. 8.4 (а) давление p_1 больше давления p_2). Если бы верхняя стенка канала была неподвижной, то в нем под воздействием перепада давления $\Delta p = p_2 - p_1$ возник бы поток с эпюрой скоростей II. Направление этого потока противоположно вынужденному потоку, поэтому его принято называть *противотоком*, или *обратным потоком*. Результирующая эпюра скоростей потока вдоль канала при наличии как V_z , так и Δp есть сумма эпюр I и II (рис. 8.4 (а), позиция III). Площадь под этой эпюрой определяет производительность зоны дозирования Q :

$$Q = B \int_0^H V_z(y) dy, \quad (8.1)$$

где H – глубина канала; B – его ширина.

С ростом Δp обратный поток возрастает, производительность уменьшается, и суммарная эпюра $V_z(y)$ может принять вид, показанный

на позиции *IV*. В области, прилегающей к червяку (ниже точки 0, при которой $V_z = 0$), появляется поток, движущийся в направлении, противоположном выходу из канала. При дальнейшем росте Δp при некотором его значении $\Delta p_{\text{макс}}$ производительность Q становится равной нулю.

В плоскости xy (рис. 8.4, б) картина течения во многом подобна рассмотренной. Поперечная компонента скорости цилиндра V_z вызывает поток с эпюрой скоростей *I*. Так как выход из канала в направлении x практически закрыт стенкой нарезки (1), то при нагнетании к ней расплава у нее развивается давление p_2 , большее, чем давление p_1 у пассивной стенки (2). Вследствие возникшего в поперечном сечении перепада давлений $\Delta p = p_2 - p_1$ образуется поток с эпюрой скоростей *II*. Результирующая эпюра скоростей *III* в направлении, поперечном оси канала, $V_x(y)$ находится как сумма эпюр *I* и *II*. Таким образом, в верхней части канала расплав, увлекаемый стенкой цилиндра, натекает на толкающую стенку нарезки (1); изменяя направление своей скорости, он стекает вдоль этой стенки в нижнюю часть канала, где образуется поток в направлении от стенки (1) к стенке (2). Вернувшись к стенке (2) и поднявшись по ней вверх, расплав вовлекается цилиндром в новый виток циркуляции. Траектории частиц в поперечном потоке представляют собой замкнутые кривые, поэтому поперечный поток называется *циркуляционным*.

В процессе транспортирования материала в зоне дозирования происходит дальнейший прогрев расплава как за счет стенки цилиндра, так и за счет диссипативных тепловыделений в массе деформируемого материала, завершается также проплавление попавших в зону твердых частиц полимера. Циркуляционный поток способствует смешению областей полимера, имеющих различную температуру, т. е. усреднению температуры в поперечном сечении. Длина зоны дозирования для пластицирующего экструдера должна быть достаточной, чтобы за время пребывания в ней полимера в нем успели завершиться процессы плавления и температурной гомогенизации. Эта длина, как правило, составляет $(4-6)D$.

Если помимо пластикации и выдавливания через головку в экструдере должны выполняться еще какие-либо технологические операции (например смешение неокрашенного полимера с окрашенным), то длина зоны дозирования должна быть достаточной также и для достижения требуемой степени завершенности данного конкретного процесса (например достижения таких размеров неоднородностей материала по цвету, которые меньше разрешающей способности глаза).

8.3. Зоны канала червяка при переработке резиновых смесей и реактопластов

В отличие от термопластов резиновые смеси, поступающие на переработку в пластицирующую и выдавливающую червячную машину, представляют собой высоковязкие жидкости. При движении в канале принципиальных изменений в их свойствах не происходит, поэтому характер движения на всей длине канала остается практически неизменным и подобным рассмотренному для зоны дозирования при пластикации термопластов. В связи с этим четкого разграничения между зонами питания, пластикации и дозирования провести нельзя. Весь канал представляет собой одну зону, в которой смесь перемещаясь и деформируясь, подвергается прогреву практически полностью за счет работы деформирования.

Интенсивность диссипативных тепловыделений пропорциональна интенсивности деформирования материала в канале (чем меньше глубина канала червяка, тем выше интенсивность деформирования) и квадрату вязкости материала. По мере продвижения по каналу вязкость смеси вследствие прогрева значительно уменьшается, потому при неизменной геометрии канала на всей его длине интенсивность прогрева материала по мере его продвижения резко снижается. Во избежание этого процесс транспортирования в канале организуют таким образом, чтобы по мере продвижения материала интенсивность его деформирования возрастала. С этой целью применяют червяки с монотонно уменьшающейся глубиной нарезки, или уменьшающимся шагом нарезки.

Вязкость резиновых смесей значительно больше вязкости расплавов термопластов, и поэтому во избежание чрезмерной интенсивности тепловыделений в резиновой смеси, которая может привести к перегреву и преждевременной ее вулканизации, винтовой канал червяка делают гораздо более глубоким, чем канал для переработки термопластов.

Характер движения высоконаполненных термореактивных композиций в зоне питания подобен таковому для термопластов, однако в остальных зонах он принципиально отличен. Отличие обусловлено большой разницей в свойствах этих материалов, и, следовательно, в их поведении при движении в каналах. Связующие высоконаполненных термореактивных композиций – олигомеры – имеют очень низкую вязкость, но вследствие высокого содержания наполнителя отдельные его частицы, взаимно сцепляясь, образуют как бы единый

«каркас», обладающий значительной прочностью. Таким образом, очень высокая вязкость расплавов этих композиционных материалов обусловлена не вязкостью связующего, а наличием этого «каркаса».

При попадании такого материала в обогреваемую секцию цилиндра червячного пластикатора на его поверхности, контактирующей с цилиндром (а несколько позже и на поверхности, контактирующей с червяком), связующее переходит в вязкотекучее состояние и образует на этой поверхности пленку низковязкой жидкости, являющейся по существу смазочным слоем между стенками канала и скользящим по ним материалом. Скольжение в режиме сухого трения в зоне питания сменяется не прилипанием к стенкам (как у термопластов), а скольжением в режиме жидкостного трения. По мере прогрева при движении в канале связующее плавится по всему объему материала, и он становится жидкостью. Здесь кончается зона пластикации. Однако из-за высокой вязкости расплав и в зоне дозирования по-прежнему скользит по стенкам, практически не деформируясь.

Это отличие в характере движения обуславливает и некоторые особенности прогрева материала. У расплавов термопластов и резиновых смесей тепло генерируется непосредственно в массе деформируемого материала, прогревая его более или менее однородно по всему объему, при этом время прогрева зависит преимущественно от интенсивности диссипативных тепловыделений. При пластикации же реактопластов их деформация в канале практически отсутствует, тепло генерируется непосредственно на поверхностях скольжения и поступает в материал путем теплопроводности. Время прогрева в этом случае зависит не столько от интенсивности тепловыделений, сколько от теплопроводности материала и толщины прогреваемого слоя. При таком способе прогрева создается значительная температурная неоднородность расплава в направлении высоты канала, которая из-за отсутствия перемешивания в канале не исчезает полностью даже на выходе из него.

В зоне пластикации реактопласт проплавляется от поверхности к середине слоя в канале червяка. Под воздействием давления частицы перешедшего в расплав материала монолитизируются, а имеющийся между ними воздух отжимается к загрузочному окну. С целью повышения эффективности уплотнения, как и для термопластов, канал в зоне пластикации целесообразно выполнять уменьшающимся по высоте. Однако такие червяки неудобны в эксплуатации по следующей причине. При непредвиденных остановках пластикатора более

чем на 10–15 минут в материале, находящемся в канале червяка, может произойти отверждение и тогда извлечь его из сужающегося к выходу канала, не вынимая червяка из цилиндра, невозможно. В связи с этим червяки для реактопластов выполняют с постоянной глубиной канала. В этом случае для извлечения отвердевшего материала достаточно снять с цилиндра головку и привести червяк во вращение, при этом материал в виде спиральной ленты вывинтится наружу.

8.4. Совместная работа функциональных зон

Напорно-расходо­вые (рабочие) характеристики всех рассмотренных зон одинаковы по виду (рис. 8.5). Чем больший напор Δp создается зоной, тем меньше ее производительность Q . Напор равен $\Delta p = p_{\text{в}} - p_{\text{вх}}$, где $p_{\text{в}}$ и $p_{\text{вх}}$ – давления на выходе из зоны и на входе в нее соответственно.

Под транспортирующей способностью каждой зоны Q_0 (рис. 8.5) будем понимать ее производительность при перепаде давления вдоль зоны Δp , равном нулю. Такая производительность, в частности, имеет место, если на выходе из канала зоны нет препятствий свободному движению материала, а давление на входе в зону равно нулю.

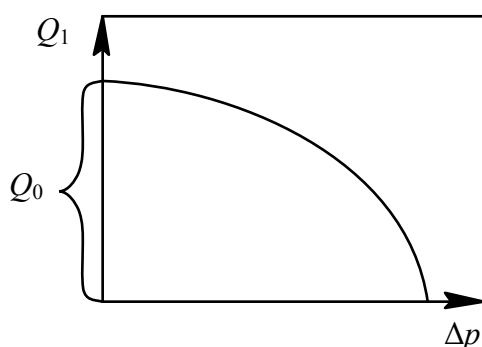


Рис. 8.5. Вид напорно-расходо­вой характеристики зон

Материал должен переходить из зоны в зону сплошным потоком без образования разрывов и пустот. Это соблюдается, если транспортирующая способность каждой предыдущей зоны Q_0 несколько больше фактической производительности последующей зоны Q_{i+1} :

$$Q_{i+1}(\Delta p_{i+1}) < Q_0, \quad (8.2)$$

где i – порядковый номер зоны от загрузочного окна.

Предположим, например, что условие (8.2) не соблюдено и производительность зоны дозирования при давлении на выходе из нее, создаваемом головкой, больше транспортирующей способности зоны пластикации. Это значит, что зона дозирования будет стремиться отобрать из предыдущей зоны (зоны пластикации) такое количество материала, которое та не в состоянии поставить. Вследствие этого будут периодически возникать разрывы потока в месте стыковки зон, производительность зоны дозирования станет пульсирующей. Если же условие (8.2) соблюдено, то зона пластикации способна подавать даже несколько большее количество материала, чем фактически принимает от нее зона дозирования, поэтому, как видно из напорно-расходовой характеристики (рис. 8.5), зоной пластикации развивается напор Δp , давление в месте стыковки зон больше нуля и разрывы потока исключены.

Точно такие же рассуждения можно провести и по отношению к зонам пластикации и питания. Однако в этом случае добавляется еще одно условие удовлетворительности взаимодействия зон: напор Δp , создаваемый зоной питания, должен быть достаточным для уплотнения материала и отжима воздуха из него. Для большинства материалов давления на выходе из зоны питания, равного 3–5 МПа, хватает для их уплотнения.

При соблюдении соотношения (8.2) обеспечивается условие неразрывности потока и равенство производительности всех зон. Давление по всей длине канала монотонно возрастает, причем полное давление на выходе из канала (т. е. на входе в головку) p_r есть сумма перепадов давления Δp_i , создаваемых каждой из зон:

$$p_r = \sum_{i=1}^k \Delta p_i(Q), \quad (8.3)$$

где k – число зон.

Выражение (8.3), устанавливающее взаимосвязь между давлением на выходе из канала червяка p_r и производительностью экструдера Q , называют его рабочей характеристикой. Конкретный вид ее определен, если известны напорно-расходные характеристики каждой из зон. По виду рабочая характеристика экструдера также подобна показанной на рис. 8.5.

Рабочая характеристика, помимо свойств материала, существенно зависит от длины и глубины канала. Чем больше длина канала, тем больше движущая сила от давления в головке по сравнению с силой сопротивления движению и тем, следовательно, большие давления может создавать червяк при постоянной производительности (рис. 8.6, а).

Чем меньше глубина канала (т. е. площадь его поперечного сечения), тем меньше производительность при незначительных давлениях p_r . Однако с ростом p_r сила сопротивления движению, равная произведению площади сечения канала на p_r , в мелких каналах возрастает менее интенсивно, чем в глубоких.

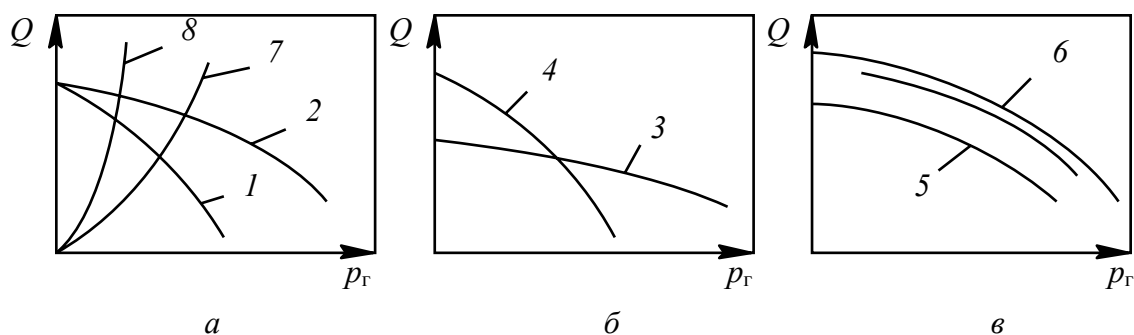


Рис. 8.6. Рабочие характеристики экструдеров с червяками различной длины (а), различной глубины канала (б) и при различных частотах вращения (в):
 1 – короткий червяк; 2 – длинный червяк; 3 – червяк с мелким каналом;
 4 – червяк с глубоким каналом; 5 – малая частота вращения червяка;
 6 – большая частота вращения червяка;
 7 и 8 – рабочие характеристики головок с большим и малым гидравлическим сопротивлением соответственно

По этой причине жесткость рабочей характеристики мелких червяков больше, чем глубоких, т. е. производительность Q снижается с ростом p_r менее интенсивно, как показано на рис. 8.6 (б).

При возрастании частоты вращения червяка рабочая характеристика экструдера смещается в сторону больших производительностей (рис. 8.6, в).

На рис. 8.6 (в) область оптимальных режимов работы экструдера показана на рабочей характеристике сдвоенной линией. При малых давлениях на выходе из канала червяка (участок рабочей характеристики слева от оптимальной области) материал уплотняется недостаточно, и в выходящем из экструдера расплаве могут появляться воздушные включения. При больших давлениях (участок справа от оптимальной области) рабочая характеристика становится нежесткой: даже незначительные случайные колебания давления вызывают существенные колебания производительности, что снижает стабильность размеров поперечного сечения экструдированного изделия. Производительность на этом участке намного меньше возможной для данной машины. Наконец,

из-за уменьшения производительности время пребывания материала в канале возрастает, что может приводить к его перегреву. Минимальные значения производительности в пределах оптимальной области составляют чаще всего 0,4–0,6 от транспортирующей способности.

При течении расплава через головку расход Q пропорционален давлению на входе в нее p_r . Функцию $Q(p_r)$ называют рабочей характеристикой головки (рис. 8.6, *a*). Чем уже и длиннее каналы головки, тем больше ее гидравлическое сопротивление.

Точка пересечения рабочих характеристик экструдера и головки (рабочая точка) показывает то конкретное сочетание производительности и давления на входе в головку, которое имеет место при работе на данной головке при заданной частоте вращения червяка. Из рис. 8.6 (*a*) следует, что с ростом гидравлического сопротивления головки рабочая точка смещается в направлении снижения Q и роста p_r . При конструировании головки необходимо выявить положение рабочей точки на характеристике того экструдера, с которым она будет работать. С этой целью выполняют гидравлический расчет конструируемой головки, определяя при этом ее рабочую характеристику. Знание рабочей точки позволяет прогнозировать конкретное значение производительности при изготовлении данного изделия и давление в головке, необходимое для ее прочностного расчета, а также дает возможность установить, будет ли экструдер работать в оптимальной области рабочей характеристики.

8.5. Производительность экструдеров

Определяющее влияние на производительность экструдеров оказывает дозирующая зона, в которой перерабатываемый материал находится в расплавленном виде и подчиняется гидродинамическим законам течения вязкой жидкости под давлением. Пропускная способность зоны дозирования и характеризует производительность экструдеров. Но сама производительность зоны зависит не только от геометрических размеров червяка и числа его оборотов, но и от геометрии (конструкции) головки.

Производительность транспортирующей зоны ($\text{см}^3/\text{мин}$) (рис. 8.7) можно определить по формуле

$$Q = \frac{\pi^2 D^3 \operatorname{tg}^3(\varphi)}{4} (F - \operatorname{tg} \rho T) n, \quad (8.4)$$

где D – наружный диаметр червяка, см; ρ – угол трения материала о металл; n – число оборотов червяка в минуту.

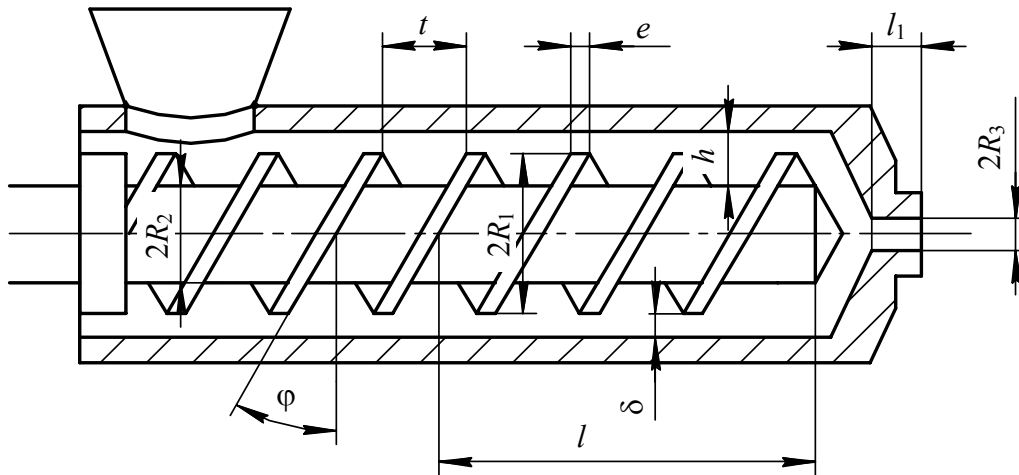


Рис. 8.7. Принципиальная расчетная схема червячной машины

Коэффициенты F и T определяются по следующим формулам:

$$F = 4,61g \frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi} + (\cos^2 \varphi - \cos^2 \varphi_1); \quad (8.5)$$

$$T = \frac{\sin(\varphi_1 - \varphi)}{\sin \varphi_1 \sin \varphi} + \cos(\varphi_1 + \varphi) \sin(\varphi_1 - \varphi) + (\varphi_1 - \varphi) \frac{\pi}{90^\circ}, \quad (8.6)$$

где φ_1 – угол наклона винтовой линии по диаметру сердечника;
 φ – угол наклона винтовой линии по наружному диаметру витка.

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{t}{\pi D}; \quad (8.7)$$

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = \frac{t}{\pi(D - 2h_0)}; \quad (8.8)$$

$$\operatorname{tg} \rho = f, \quad (8.9)$$

где t – шаг винтовой линии; h_0 – высота винтового канала под загрузочной воронкой, см; f – коэффициент трения материала по стали.

Объемный коэффициент полезного действия транспортирующей зоны определяется по формуле

$$\eta_v = \frac{\pi D^3 \operatorname{tg}^3 \varphi}{(D^2 - d^2)t} (F - \operatorname{tg} \rho T). \quad (8.10)$$

Для определения критического числа оборотов червяка в зоне загрузки пользуются формулой

$$n_{\text{кр}} = \frac{42,4 \cos \rho}{\sqrt{D} \cdot \sin \varphi \sin(\varphi + \rho)}. \quad (8.11)$$

Уменьшение объема каждого шага кольца достигается за счет изменения диаметра сердечника червяка, который выполняется коническим с небольшим диаметром на конце червяка при входе в головку. Глубина канала такого червяка является функцией от длины и может быть выражена уравнением прямой:

$$h_x = h_1 - (h_1 - h_2) \frac{x}{l}, \quad (8.12)$$

или

$$h_x = h_1 - Cx. \quad (8.13)$$

Здесь h_1 – глубина винтового канала при $x_2 = 0$, т. е. в начале зоны загрузки; h_2 – глубина винтового канала при $x_1 = l$, т. е. на конце червяка у головки; C – коэффициент:

$$C = \frac{h_1 - h_2}{l}. \quad (8.14)$$

Удобней всего при конструировании задать значение h_1 и степень уплотнения. На основании опыта для определения значения h_1 можно пользоваться следующей эмпирической зависимостью:

$$h_1 = 0,155D. \quad (8.15)$$

Зная требуемую степень уплотнения, можно определить глубину винтового канала у головки. Степень уплотнения равна:

$$i = \frac{V_{\text{н}}}{V_{\text{к}}}, \quad (8.16)$$

где $V_{\text{н}}$ – объем винтового канала червяка, приходящийся на один шаг, у загрузочной воронки; $V_{\text{к}}$ – объем винтового канала червяка, приходящийся на один шаг, у головки.

$$V_{\text{н(к)}} = \frac{\pi(D^2 - d_{1(2)}^2)}{4}(t - e), \quad (8.17)$$

где d_1 – диаметр сердечника у загрузочной зоны; d_2 – диаметр корпусного сердечника у головки; $d_{1(2)} = D - 2h_{1(2)}$.

Тогда степень уплотнения i :

$$i = \frac{h_1(D - h_1)}{h_2(D - h_2)}. \quad (8.18)$$

Решив это уравнение, получим выражение для определения h_2 :

$$h_2 = \frac{D - \sqrt{D^2 - \frac{4h_1}{i}(D - h_1)}}{2}. \quad (8.19)$$

Угол наклона винтовой линии при переменной глубине винтового канала тоже является функцией длины червяка, т. к.

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{2t}{2\pi R_{\text{cp}}}. \quad (8.20)$$

Ввиду того, что

$$R_{\text{cp}} = \frac{2R_1 - h_x}{2}, \quad (8.21)$$

где R_1 – радиус витка червяка, можно записать:

$$\operatorname{tg} \varphi_x = \frac{2t}{2\pi(2R_1 - h_x)}. \quad (8.22)$$

В уравнение (8.4) введем коэффициенты a и b , $a = \frac{\pi D(t - e)n}{2}$; $b = \frac{(t - e)}{12\mu}$, тогда производительность можно записать:

$$Q = \frac{\pi D(t - e)n}{2F} - \frac{t - e}{12F} \frac{\Delta p}{\mu}. \quad (8.23)$$

Полученное выражение (8.23) позволяет при известном перепаде давления Δp и вязкости μ расчетным путем определить ожидаемую производительность при переменной глубине винтового канала червяка.

Объемная производительность потока вязких жидкостей через головку прямо пропорциональна падению давления Δp и обратно пропорциональна вязкости полимера μ :

$$Q = K \frac{\Delta p}{\mu}, \quad (8.24)$$

где K – коэффициент пропорциональности, зависящий от геометрии головки, или коэффициент геометрической формы головки, см^3 .

Производительность червячной машины для червяков с переменной глубиной винтового канала определяется по формуле

$$Q = \frac{\alpha_1 K}{K + \beta_1 + \gamma_1} n, \quad (8.25)$$

где α_1 – постоянная прямого потока для червяка с переменной глубиной винтового канала; β_1 – постоянная обратного потока для червяка с переменной глубиной винтового канала; γ_1 – постоянная потока утечки для червяка с переменной глубиной винтового канала; n – число оборотов червяка в минуту.

Объемный КПД зоны дозирования для червяка с переменной глубиной винтового канала определяется по формуле

$$\eta_v = \frac{4\alpha_1 K}{\pi t (D^2 - d^2) (K + \beta_1 + \gamma_1)}. \quad (8.26)$$

Максимально возможный зазор между гребнями червяка и внутренней стенкой гильзы определяется по формуле

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{\beta_1 e L_n \sqrt{\pi^2 D^2 + t^2}}{\pi D t^2}}, \quad (8.27)$$

где L_n – длина зоны дозирования, см .

8.6. Мощность, потребляемая экструдером

При расчете мощности, потребляемой экструдером, возможны несколько подходов. Так, мощность P может быть рассчитана по затратам энергии на расплавление гранул, нагрев расплава до заданной температуры и его продавливание с заданной производительностью Q при противодействии в формирующем инструменте Δp . В случае пренебрежения инерционными эффектами и сжимаемостью полимера из уравнения энергетического баланса следует:

$$\frac{P}{Q} = \int_{T_1}^{T_2} \rho c_p dT + \frac{\Delta p}{\rho} + \lambda, \quad (8.28)$$

где T_1 и T_2 – температура полимера на входе и выходе экструдера; ρ – плотность; c_p – удельная теплоемкость полимера; λ – теплота плавления полимера.

В приведенном уравнении членом $\Delta p / \rho$ можно пренебречь ввиду его незначительности. Для широкого круга полимеров и условий их переработки удельная мощность экструзии лежит в пределах 0,47–0,86 МДж/кг.

Затрачиваемая мощность может быть рассчитана также на основании имеющихся моделей поведения материала в процессе его переработки в виде суммы мощностей, потребляемых в зоне загрузки, плавления и дозирования, а также в других специфических зонах, если они имеются (дегазации, смешения и т. п.).

Мощность P_{π} , потребляемая в зоне питания, расходуется на преодоление сил трения при движении пробки и для отдельного участка длиной dz может быть рассчитана по приведенной формуле:

$$dP_{\pi} = \pi N D f_{\pi} p \frac{\sin \theta}{\sin(\theta + \varphi)} dz, \quad (8.29)$$

где N – число оборотов червяка; f_{π} – коэффициент трения материала по цилиндру; θ – угол направления движения пробки относительно цилиндра.

Поскольку канал червяка может иметь переменную глубину и температуры поверхностей червяка и цилиндра, которые определяют величину коэффициентов трения, могут быть различными, расчет необходимо проводить ступенчатой аппроксимацией. Мощность, потребляемая в зоне загрузки, обычно невелика (около 10% от суммарной потребляемой мощности) и ее можно не учитывать. Исключение составляют экструдеры с продольными канавками в зоне загрузки. В таких экструдерах мощность, потребляемая в этой зоне, в 2–5 раз больше, чем в экструдерах с гладким цилиндром, вследствие высоких развиваемых давлений и повышенной производительности.

В зоне плавления мощность $P_{\text{пл}}$ затрачивается на преодоление сопротивления движению пробки в тонком слое расплава вблизи стенки цилиндра, а также на преодоление сил трения пробки о сердечник червяка и его нарезку. Для псевдопластичной жидкости, подчиняющейся степенному закону вида

$$\tau = m \dot{\gamma}^n, \quad (8.30)$$

мощность, затрачиваемая в пленке расплава P_{π} , равна:

$$P_{\pi} = m w L \left(\frac{\sin \varphi_{\text{н}}}{\delta_{\pi}(z)} \right)^n \left(\frac{\pi D N}{\sin(\theta + \varphi_{\text{н}})} \right)^{n+1}, \quad (8.31)$$

где m, n – коэффициенты реологического уравнения (8.30); w – ширина пробки; L – длина зоны плавления; индекс «н» относится к сердечнику червяка.

Расчет мощности, затрачиваемой на перемещение твердой пробки относительно червяка, найденной как сумма произведений сил, действующих на червяк, на скорость относительного перемещения в направлении действия этих сил, дает:

$$P_T = f_{\text{ч}} \pi N D \frac{L \sin \theta}{\sin(\phi_{\text{н}} + \theta)} p_{\text{б}} \left(k_2 w \frac{D - 2H}{\sin \phi} + 2k_1 H \frac{\sin \phi_{\text{н}}}{\sin^2 \phi_{\text{с}}} \right) + \\ + m \left(\frac{\pi N D}{\delta_{\text{п}}(z)} \frac{\sin \phi_{\text{н}}}{\sin(\phi_{\text{н}} + \theta)} \right)^n w_{\text{н}} \frac{\sin(\phi_{\text{с}} + \theta)}{\sin \phi_{\text{с}}}, \quad (8.32)$$

где $p_{\text{б}}$ и $p_{\text{ч}}$ – давление на боковые стенки канала и сердечник червяка; $k_2 = p_{\text{ч}} / p$; $k_1 = p_{\text{б}} / p$; К. Шнайдер нашел $k_1 = 0,5$ и $k_2 = 1$.

Суммарная мощность, потребляемая в зоне плавления: $P_{\text{пл}} = P_{\text{п}} + P_{\text{т}}$. Следует отметить, что по длине пробки не только меняется ее ширина, но и на определенной стадии плавления происходит образование пленки и у сердечника червяка, что должно учитываться при определении границ применимости полученных выражений. Мощность, затрачиваемая в зоне дозирования $dP_{\text{д}}$, определяется суммой мощности, расходуемой в самом канале червяка в результате работы сил вязкого трения и превращающейся в тепло $dP_{\text{к}}$; мощности, расходуемой в зазоре между червяком и стенкой цилиндра $dP_{\text{з}}$ и мощности, необходимой для создания требуемого давления расплава $dP_{\text{р}}$. Расчет $dP_{\text{д}}$ может быть выполнен на основании рассмотрения работы сил трения на поверхности цилиндра или расчета теплоты, выделяющейся в результате вязкого трения в расплаве. Первый способ позволяет более точно учесть влияние температуры расплава вблизи стенки цилиндра, однако второй является более строгим. На основании изложенного

$$dP_{\text{д}} = dP_{\text{к}} + dP_{\text{р}} + dP_{\text{з}} = \Psi_{\text{к}} dV_{\text{к}} + dP_{\text{р}} + \Psi_{\text{з}} dV_{\text{з}}, \quad (8.33)$$

где $\Psi_{\text{к}}, \Psi_{\text{з}}$ – функции диссипации работы вязкого трения в канале червяка и в радиальном зазоре; $V_{\text{к}}$ и $V_{\text{з}}$ – объемы канала и зазора.

Функция диссипации энергии в канале червяка

$$\Psi_{\text{к}} = \eta_{\text{к}} \left[\left(\frac{\partial v_x}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_z}{\partial y} \right)^2 \right]. \quad (8.34)$$

Так как элементарный объем канала

$$dV_k = i w dy dz, \quad (8.35)$$

то

$$dP_k = \eta_k \left(\left(\frac{\partial v_x}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_z}{\partial y} \right)^2 \right) i w dy dz, \quad (8.36)$$

где i – число заходов червяка.

Соответствующие значения производных скоростей v_x и v_z могут быть найдены из полученных ранее уравнений. Для случая одномерного течения в канале ньютоновской жидкости

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_z}{\partial y} &= \frac{V_z}{H} \left(1 - 3a \left(1 - \frac{2}{3} \frac{y}{H} \right) \right); \\ \frac{\partial v_x}{\partial y} &= \frac{2V_x}{H} \left(3 \frac{y}{H} - 1 \right). \end{aligned}$$

Подстановка этих производных в уравнение (8.36) с учетом того, что

$$V_x = \pi N D \sin \varphi; \quad V_z = \pi N D \cos \varphi;$$

$$w = \pi D \left(1 - \frac{ie}{t} \right) \sin \varphi; \quad dz = \frac{dl}{\sin \varphi},$$

и интегрирование в пределах от $y = 0$ до $y = H$ и от $l = 0$ до $l = L$ дает:

$$P_k = \frac{\pi^3 D^3 \eta_k \left(1 - \frac{ie}{t} \right)}{H} \left((1 + 3a^2) \cos^2 \varphi + 4 \sin^2 \varphi \right). \quad (8.37)$$

Член $(1 + 3a^2) \cos^2 \varphi$ определяет мощность, расходуемую на продвижение расплава вдоль канала червяка, а $4 \sin^2 \varphi$ – мощность, расходуемую на циркуляцию расплава в поперечном направлении.

На создание давления в расплаве и его продавливание с производительностью Q используется мощность

$$dP_p = Q dp. \quad (8.38)$$

Из определения a находим:

$$dp = \frac{6 \pi D N \eta_k a}{H^2 \operatorname{tg} \varphi} dl;$$

$$Q = (1-a)Q_d = \frac{1-a}{2}\pi^2 D^2 \sin \varphi \cos \varphi \left(1 - \frac{ie}{t}\right) HN.$$

После их подстановки и интегрирования уравнения (8.38) в пределах от $l = 0$ до $l = L$ получаем:

$$P_p = \frac{L}{H} 3\pi^3 D^3 N^2 \eta_k \cos^2 \varphi \left(1 - \frac{ie}{t}\right) a(1-a). \quad (8.39)$$

При расчете мощности, потребляемой в зазоре между нарезкой червяка и цилиндром, функция диссипации может быть записана в виде

$$\Psi_3 = \eta_3 \left(\frac{\partial v_{03}}{\partial y} \right)^2, \quad (8.40)$$

а элементарный объем $-dV_3 = i\delta e \cos \varphi dz$.

Считая поле скоростей в зазоре только с учетом вынужденного потока, можно приближенно определить скорость сдвига:

$$\frac{\partial v_{03}}{\partial y} = \frac{V_c}{\delta},$$

где V_c – скорость стенки.

Очевидно, что учитывая неньютоновский характер поведения расплава в зазоре вязкость η_3 должна браться при определенной выше скорости сдвига. После подстановки и интегрирования

$$P_3 = \frac{i\pi^2 D^2 N^2 \eta_3 e L}{\delta \operatorname{tg} \varphi}. \quad (8.41)$$

Суммарная мощность, потребляемая экструдером, равна:

$$P = P_{\Pi} + P_{\text{пл}} + P_{\text{д}} + P_{\text{хх}},$$

где $P_{\text{хх}}$ – мощность холостого хода.

Наряду с аналитическим расчетом потребляемая мощность может быть рассчитана по эмпирическим соотношениям:

$$P = cN^{1,25}; \quad P = P_0 \left(\frac{D}{D_0} \right)^{2,5}, \quad (8.42)$$

где c – константа, зависящая от геометрических параметров червяка и свойств перерабатываемого материала.

9. ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ [5, 9, 11, 15, 18]

Литье может осуществляться в режиме интрузии или инъекции. При интрузионном режиме расплав постепенно подается в форму вращающимся шнеком до ее заполнения на 70–80%, а затем оставшаяся часть дозы впрыскивается в форму за счет поступательного движения шнека. При инъекционном режиме вращение шнека ведется только в период набора дозы материала и его пластикации в инъекционном цилиндре литьевой машины, а подача расплава в форму осуществляется только за счет поступательного движения шнека. Режим интрузии используется при изготовлении крупногабаритных толстостенных изделий. Инжекционный процесс получил более широкое распространение.

9.1. Основные стадии процесса

Процесс литья под давлением является циклическим. Цикл состоит из следующих стадий: загрузка сырья в пластикационный цилиндр литьевой машины и подготовка расплава (пластикация), смыкание формы, заполнение формы расплавом, выдержка расплава под давлением в форме, выдержка без давления в форме, раскрытие формы и извлечение изделия.

Загрузка сырья проводится через загрузочный бункер и окно в цилиндре литьевой машины. В пластикационном цилиндре осуществляется нагрев материала до перехода в вязкотекучее состояние, уплотнение и гомогенизация расплава, под которой понимается перемешивание, приводящее к равномерному распределению температуры по массе, что обеспечивает равномерную плотность и вязкость расплава. Условия пластикации не должны вести к заметной деструкции материала.

Необходимая температура расплава создается за счет двух источников тепла: внешнего обогрева цилиндра и перехода в тепло работы сил трения, возникающих при деформировании материала вращающимся шнеком. Температура расплава должна обеспечивать необходимую вязкость для заполнения формы, но при этом не должна протекать деструкция материала. Обычно вязкость расплава, необходимая для литья под давлением, достигается у аморфных полимеров при температуре на 100–150°C выше температуры стеклования, а у кристаллических полимеров,

как правило, при температурах, превышающих температуру плавления на несколько градусов. Максимально возможной является температура расплава на 30–40°C ниже, чем температура деструкции. Чем выше вязкость расплава материала, тем больше разница между температурой деструкции и предельной температурой расплава, т. к. при пластике и впрыске происходит дополнительный нагрев материала.

Нагнетаемый шнеком расплав при закрытом сопле накапливается в зоне дозирования, и за счет развивающегося в материале давления шнек перемещается назад. Скорость отхода шнека регулируется путем создания в гидроцилиндре узла впрыска противодействия. Чем больше противодействие, тем выше плотность расплава и более однородна его температура. Но с ростом противодействия уменьшается пластичность производимости литьевой машины. Если она невелика, то за счет увеличения времени подготовки новой дозы расплава приходится увеличивать время пребывания отливки в форме, что снижает производительность оборудования.

Заполнение формы расплавом (впрыск) начинается после подготовки необходимой дозы расплава и смыкания формы. Под действием усилия, развивающегося в гидроцилиндре узла впрыска, шнек движется вперед и через сопло и литниковую систему подает расплав в формующую полость. Создаваемое наконечником шнека давление затрачивается на вязкое течение расплава и входные эффекты, обусловленные вязкоупругими свойствами расплавов полимеров. Поэтому давление в форме существенно ниже, чем давление, развиваемое шнеком.

Температура расплава $T_{рв}$, поступающего в форму при впрыске, выше, чем температура в сопле $T_{спл}$ из-за диссипации энергии вязкого течения. Степень перегрева пропорциональна сумме перепадов давлений в каналах сопла литниковой системы, обратно пропорциональна теплоемкости c_p и плотности расплава ρ_p :

$$T_{рв} = T_{спл} + \frac{\sum \Delta P_{спл} + \sum \Delta P_{л}}{c_p \rho_p}. \quad (9.1)$$

В формующей полости давление снижается по мере удаления от места впуска расплава.

На рис. 9.1 показано изменение давления на входе в формующую полость и в точке, максимально удаленной от впуска, в течение цикла литья. Обе кривые имеют одинаковый характер, однако давление в конце формующей полости создается только после ее заполнения,

поэтому на кривой 2 точка a_2 совпадает с точкой b_2 . Давление, возникающее при течении полимера в полости формы, расходуеться лишь на преодоление сопротивления при его течении. Разность между давлением в начале формы P_1 и в конце формующей полости P_2 определяет величину потерь давления в форме при ее заполнении.

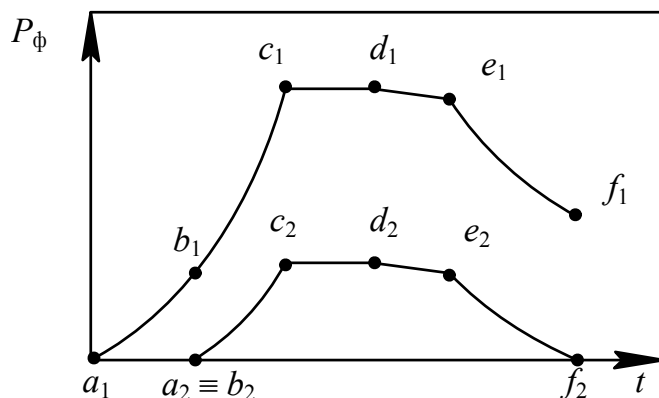


Рис. 9.1. Изменение давления на входе в формующую полость (1) и у ее дальней стенки (2) в течение цикла литья под давлением термопласта

На начальном участке кривой 1 в период времени t_1 (участок a_1b_1) давление в форме на входе увеличивается по мере поступления расплава в формующую полость. К моменту b_2 расплав достигает конца формующей полости, и там также начинается рост давления. Но на участке b_1c_1 скорость роста давления существенно выше, т. к. происходит уплотнение расплава, продолжающееся до тех пор, пока давление в гидроцилиндре узла впрыска не достигнет заданного значения $P_{\text{л}}$ (точка c_1).

Заполнение формы может характеризоваться двумя режимами: режимом постоянной скорости течения и увеличивающегося давления на входе в сопло и режимом убывающей скорости течения.

На рис. 9.2 приведена зависимость давления на входе в сопло $P_{\text{спл}}$, давления на входе в форму $P_{\text{ф}}$ и объемной скорости течения Q от времени. Первоначально расплав течет с постоянной объемной скоростью (кривая 3), при этом давление на входе в сопло и в форму растет, что соответствует первому режиму (участок I). По достижении в сопле максимального давления $P_{\text{спл}}^{\text{max}}$, определяемого величиной $P_{\text{л}}$, объемная скорость течения начинает уменьшаться, т. к. увеличивается длина течения при постоянном перепаде давлений. Наступает второй режим – режим постоянного давления на входе в сопло и убывающей скорости течения (участок II).

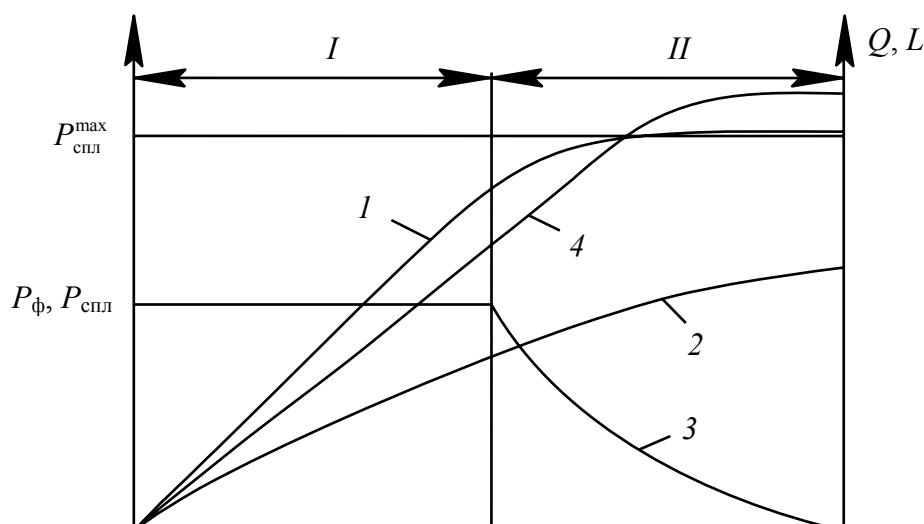


Рис. 9.2. Зависимость давления на входе в сопло $P_{\text{спл}}$ (1), давления на входе в форму $P_{\text{ф}}$ (2), объемной скорости течения Q (3) и длины затекания расплава в форму L (4) от времени:
 I – режим постоянной объемной скорости течения;
 II – режим постоянного давления на входе в сопло

В этом режиме давление на входе в форму постоянно растет за счет снижения потерь давления в сопле и в литниковой системе, т. к. скорость течения в них уменьшается. В режиме $Q = \text{const}$ заполнение формы идет за счет перепада давлений по длине формы. Расплав заполняет свободную часть формы.

Движение расплава термопласта в полости формы сопровождается его охлаждением при соприкосновении со стенкой. Это обусловлено тем, что температура расплава выше, чем температура формы. На стенках формы образуется канал с толщиной стенок δ из высоковязкого неподвижного материала (рис. 9.3), внутри которого течет расплав. По мере заполнения толщина пристенного слоя в ранее заполненной части формы постоянно растет. При заполнении в режиме $P = \text{const}$ неподвижный слой имеет большую толщину, чем при заполнении в режиме $Q = \text{const}$, но в обоих случаях вблизи литника толщина пристенного слоя незначительно меняется по мере поступления расплава, температура которого на входе в форму высокая.

Характер движения расплава по формующей полости связан с ее конструкцией. При литье плоских изделий с постоянной толщиной через литник, лежащий в плоскости формы, заполнение идет последовательным движением расплава по уровням, равноудаленным от литника (рис. 9.4).

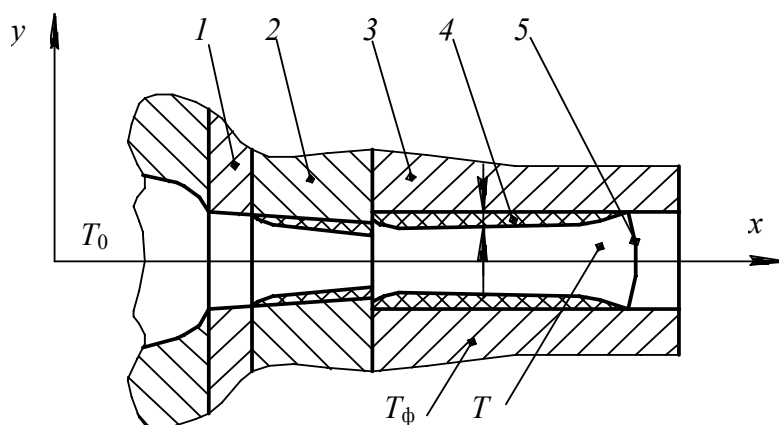


Рис. 9.3. Схема формирования пристенного слоя при заполнении формы расплавом:
1 — сопло; 2 — литниковая втулка; 3 — форма;
4 — пристенный слой полимера; 5 — фронт течения расплава

Искажение concentрической формы окружностей на противоположном от впуска конце формующей полости связано с влиянием стенок на распределение скоростей в потоке.

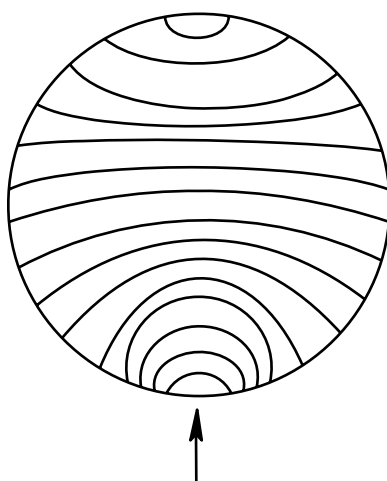


Рис. 9.4. Схема перемещения фронта потока при заполнении формы типа «диск»

При заполнении формы поток перемещается последовательным растягиванием фронтальной пленки (рис. 9.5) и продвижением новых порций вдоль неподвижных слоев уже застывшего полимера на стенке формы. Скорость частиц в центре (точка *K*) потока полимера выше, чем скорость его фронта. Частицы полимера входят в форму с большей скоростью, чем движется фронт потока. При приближении

к фронту потока скорость частиц, движущихся параллельно общему направлению течения, постепенно снижается, а при достижении фронта становится равной его скорости. Частица смещается по линии фронта к стенке формы, соприкасаясь с ней, затормаживается и некоторое время скользит вдоль стенки, увлекаемая движением вышележащих слоев. По-видимому, этот эффект и приводит к ориентации пристенного слоя в направлении заполнения формы расплавом. Продвижение фронта потока по форме сопровождается нарастанием давления на тех ее участках, которые поток прошел, что приводит к разглаживанию волн, образовавшихся на поверхности.

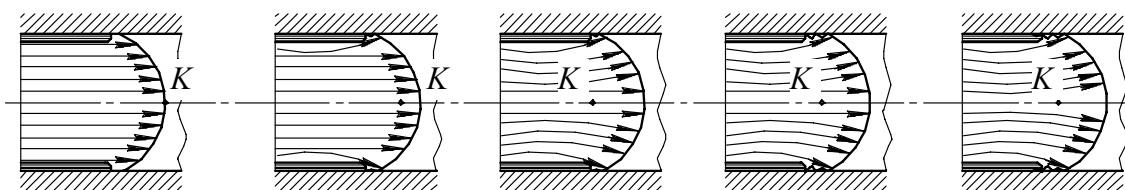


Рис. 9.5. Схема движения полимера при заполнении формы во фронтальном режиме

Если скорость заполнения формы мала, то поверхностные слои могут охладиться до того, как волны разгладятся, и на поверхности изделия останутся их следы.

Если толщина впуска литникового канала намного меньше толщины изделия (точечные впуски), то процесс заполнения идет с высокой скоростью, и расплав полимера поступает в полость формы в виде отдельной непрерывной струи, которая, хаотически пульсируя, продвигается вперед (рис. 9.6).

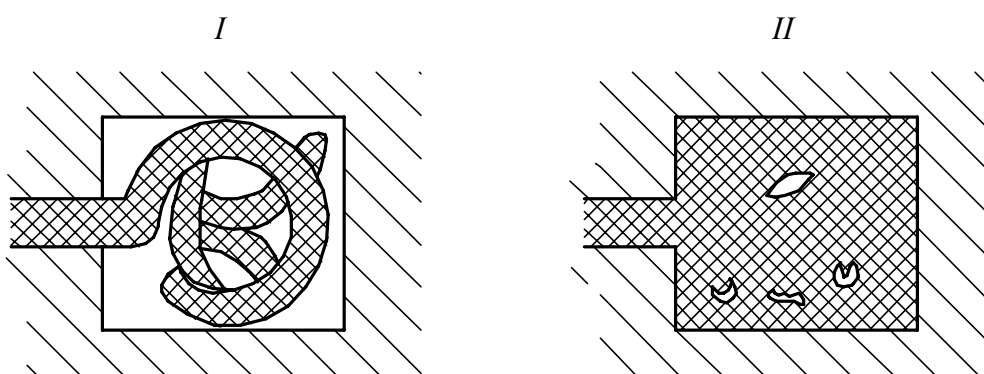


Рис. 9.6. Схема заполнения формы при струйном режиме:

I – укладка струи в полости формы;

II – уплотнение отрезков струи в полости формы

Поверхность струи похожа на поверхность экструдата, выдавливаемого из капиллярного вискозиметра при высоких скоростях сдвига. Струйное заполнение формы отражается на качестве поверхности изделия и его свойствах: плохая свариваемость струи с последующим потоком расплава приводит к образованию поверхностных дефектов непрочных мест в изделии. Струйный эффект снижается при увеличении температуры расплава (формы).

Если на пути потока расплава встречается препятствие в виде вставки в форму, выступа и т. д., то поток расщелняется на отдельные потоки (рис. 9.7). При их слиянии возникают стыковые швы, прочность которых ниже, чем в монолитном изделии.

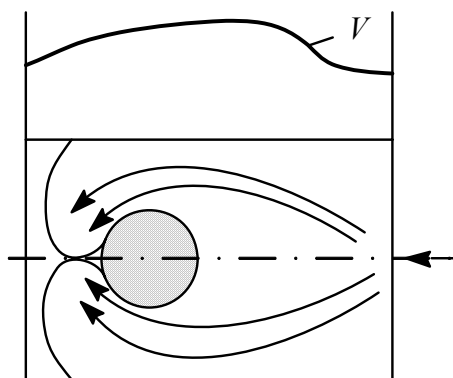


Рис. 9.7. Изменение скорости течения расплава в форме при обтекании препятствий

В процессе заполнения формы температура расплава меняется как по сечению канала, так и по его длине. Процесс имеет неизотермический характер. Это отражается на длине затекания расплава в формующую полость в режиме постоянного давления на входе в сопло и в режиме постоянной скорости течения, если она невелика.

Предельная длина течения расплава в форме при постоянном давлении на входе в сопло составляет:

$$L = \frac{2\omega_0\theta}{BH_0(n+3)(n+4)}, \quad (9.2)$$

где ω_0 – скорость заполнения в начальный момент времени, м³/с; θ – определенное время течения расплава, с; B – ширина канала формы, м; H_0 – высота канала формы, м; n – показатель степени в реологическом уравнении для формуемого материала.

Значение θ определяют по формуле

$$\theta = \frac{H^2}{8a} \left(\frac{T_0 - T_T}{T_T - T_\Phi} + \frac{q}{c_p (T_T - T_\Phi)} + 0,5 \right), \quad (9.3)$$

где a – коэффициент температуропроводности материала, $\text{м}^2/\text{с}$; T_0 , T_T и T_Φ – температуры расплава, текучести материала и формы соответственно, $^\circ\text{C}$; q – удельная теплота плавления материала, кДж/кг ; c_p – удельная теплоемкость материала, $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{град})$.

Масса материала, поступившая в формулирующую полость формы с начала цикла до завершения выдержки под давлением, не меняется после затвердевания литника. Поэтому плотность и объем готового изделия определяются средней температурой и давлением в полости формы к моменту завершения выдержки под давлением.

Соотношение между плотностью (удельным объемом), температурой и давлением для расплава полимера описывается уравнением состояния расплава Спенсера – Джилмора, являющимся видоизмененным уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$(v - \omega)(P + \pi) = \frac{RT}{M}, \quad (9.4)$$

где v – удельный объем полимера при температуре T (К) и давлении P (МПа), $\text{м}^3/\text{кг}$; ω – объем, занимаемый собственно молекулами полимера, $\text{м}^3/\text{кг}$; π – внутреннее давление, МПа; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,29 \text{ кДж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$; M – молярная масса структурного звена полимера, кг/моль .

Экспериментально определенные значения констант π и ω полимеров в расплаве приведены в таблице.

Таблица

Значения постоянных в уравнении состояния (9.4)

Термопласт	π , МПа	$\omega \cdot 10^3$, $\text{м}^3/\text{кг}$	$R \cdot 10^2 / M$, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$
ПС	180	0,822	7,98
ПК	67	0,61	3,27
ПММА	210	0,734	8,3
ПЭВП	677	1,11	29,7
ПЭНП	320	0,875	29,7
ПП	160	0,62	19,7
ПА-12	71,7	0,78	4,21
ПА-6	150	0,722	7,33
Сополимер формальдегида	566	0,559	29,7

Уравнение состояния позволяет рассчитать среднюю температуру расплава и формующей полости в зависимости от давления в ней в период выдержки под давлением и с учетом этого – время выдержки под давлением, необходимое для застывания литника. Температура расплава в форме $T_{р.ф}$ составит:

$$T_{р.ф} = \frac{1}{\beta c_p} \left(\frac{RT_2}{M\pi} + \omega \right) (1 - e^{-\beta P_{\phi}}) + \frac{T_2 + T_1}{2} - \frac{RT_2}{c_p M} \ln \left(\frac{P_{\phi} + \pi}{\pi} \right), \quad (9.5)$$

где β – коэффициент сжимаемости расплава, МПа^{-1} ; c_p – удельная теплоемкость расплава, $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$; R , M , π , ω – константы материала; T_1 и T_2 – температура расплава перед входом в сопло и в формующей полости после впрыска соответственно, К; P_{ϕ} – среднее давление в полости формы на стадии подпитки, МПа.

Выдержка под давлением необходима для компенсации уменьшения объема (усадки) материала в форме в результате его постепенного охлаждения. В течение времени выдержки под давлением (включающего в себя и время заполнения формы) расплав продолжает подаваться в центральную часть изделия через литниковую систему (центральный, разводящий и впускной литники), и давление в форме остается практически постоянным (участок *се* на рис. 9.1). Процесс подачи расплава прекратится в момент затвердевания впускного литника, что соответствует охлаждению материала в литнике до температуры затвердевания (на $5\text{--}10^\circ\text{C}$ ниже, чем температура текучести) для аморфных или до температуры кристаллизации (как правило, $T_{кр}$ на $5\text{--}10^\circ\text{C}$ ниже, чем $T_{пл}$) для кристаллических термопластов. После завершения выдержки под давлением сопло отводится от литниковой втулки формы.

Если какой-то из элементов литниковой системы застывает раньше, чем материал в центре изделия, то подпитка не будет завершена и изделие получится с раковинами и утяжинами. Если для застывания литника требуется больше времени, чем для застывания центральной части изделия (тонкостенные изделия), то при раскрытии формы за литником вытягивается незатвердевший материал. Чтобы избежать этого, приходится увеличивать время охлаждения, снижая тем самым производительность.

Охлаждение без давления завершает процесс формирования структуры изделия в форме (на рис. 9.1 участок *ef*). На этой стадии скорость охлаждения выше, чем в период выдержки под давлением.

Чем длительнее выдержка под давлением, тем меньше разница в скорости охлаждения на последней стадии. Давление в форме на участке ef также падает более интенсивно, т. к. процесс тепловой усадки уже не компенсируется новыми порциями расплава, но к моменту раскрытия формы и извлечения охлажденного изделия в ней сохраняется сравнительно большое остаточное давление. Если продолжительность выдержки под давлением сократить до времени t_2 , меньшего, чем время затвердевания литника t_3 (рис. 9.8, кривая 2), то произойдет вытекание расплава из формующей полости через незатвердевший литник. Давление резко снизится до такого значения P_2 , при котором прекращается вытекание полимера из формы (точка K_2). Значение P_2 зависит от средней температуры в объеме полимера, достигнутой к моменту отвода сопла от литника. Дальнейшее охлаждение происходит без изменения массы изделия.

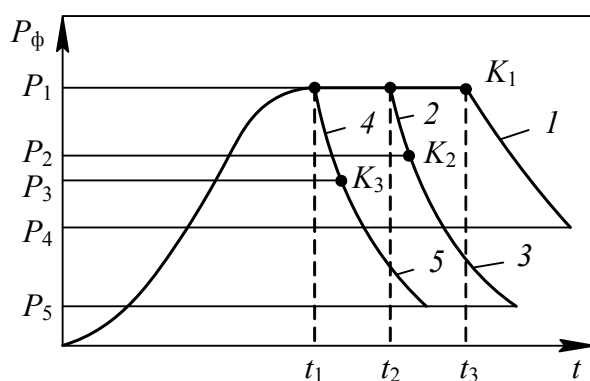


Рис. 9.8. Диаграмма «давление в форме P_ϕ – время t » при разной продолжительности выдержки полимера в форме под давлением

Давление изменяется только за счет понижения температуры (кривая 3). При этом в форме к моменту раскрытия сохраняется меньшее остаточное давление P_5 , чем при длительной выдержке под давлением (t_3 и P_4 соответственно).

Продолжительность охлаждения изделия в форме связана с толщиной изделия и его формой, температуропроводностью полимерного расплава, перепадом температур T_p и T_ϕ , а также с температурой в центре изделия $T_{и}$ в момент его извлечения из формы.

Полная продолжительность охлаждения изделия в форме $t_{охл}$ представляет собой сумму времени охлаждения под давлением (т. е. времени выдержки под давлением t_v) и времени охлаждения без давления.

Продолжительность охлаждения без давления определяет уровень остаточного давления в форме $P_{\text{ост}}$. Если величина $P_{\text{ост}}$ превышает прочность материала в момент съема изделия с температурой $T_{\text{и}}$, то при раскрытии формы может произойти деформация (и даже растрескивание) изделия.

9.2. Расчет процесса литья под давлением термопластов

Расчет проводят, задавая температуру расплава материала $T_{\text{р}}$, температуру формы $T_{\text{ф}}$ и объемную скорость впрыска Q (или время заполнения формы). При этом исходят из требований, предъявляемых к качеству изделий по показателям размерной точности, прочностным свойствам и внешнему виду.

Температура формы $T_{\text{ф}}$ в соотношении с температурой расплава $T_{\text{р}}$ влияет на скорость охлаждения расплава, поступающего в форму. Это сказывается как на ориентации полимеров в поверхностном слое при заполнении формы, так и на условиях кристаллизации при литье кристаллизующихся полимеров.

Чем ниже температура формы, тем меньше время, необходимое для охлаждения изделия. Однако слишком низкая температура может привести к быстрому охлаждению расплава, повышению его вязкости, росту ориентации в поверхностном слое изделия, снижению степени кристалличности и даже незаполнению формующей полости. Поэтому $T_{\text{ф}}$ должна быть для аморфных полимеров ниже $T_{\text{с}}$ на 30–40°C, а для кристаллических $T_{\text{ф}}$ близка к удвоенному значению разности $T_{\text{р}}$ и температуры максимальной скорости кристаллизации $T_{\text{кр}}^{\text{max}}$.

Давление литья $P_{\text{л}}$, необходимое для заполнения формы и формования в ней изделия с требуемой плотностью, рассчитывается исходя из значения давления в форме $P_{\text{ф}}$ и суммы потерь давления: $\Delta P_{\text{м}}$ – в цилиндре литьевой машины, $\Delta P_{\text{спл}}$ – при течении полимера через сопло, $\Delta P_{\text{л.с}}$ – при течении полимера по литниковым каналам и $P_{\text{ф}}$ – при заполнении формы полимером:

$$P_{\text{л}} = \sum \Delta P + P_{\text{ф}}. \quad (9.6)$$

Давление в форме, необходимое для формования изделия с заданной плотностью, может быть найдено путем совместного решения уравнений состояния для термопласта, находящегося при комнатной температуре и при температуре расплава (см. формулу (9.4)).

Потери давления в цилиндре литьевой машины ΔP_m определяются коэффициентом потерь $K_n = 1,00\text{--}1,12$; потери давления в сопле $\Delta P_{\text{спл}}$, литниковых каналах и при заполнении формы могут быть рассчитаны для цилиндрического канала по формуле

$$\Delta P = \frac{2\tau(l + mR)}{R}, \quad (9.7)$$

а для прямоугольного следующим образом:

$$\Delta P = \frac{2\tau(l + mh)(b + h)}{hb}, \quad (9.8)$$

где τ – напряжение сдвига при T_p и скорости сдвига, реализуемой в канале, МПа; l – длина канала, м; m – входовой поправочный коэффициент; h и b – глубина и высота прямоугольного канала, м.

Скорость сдвига может быть рассчитана по формулам

$$\dot{\gamma} = \frac{(3n + 1)}{n} \frac{Q}{\pi R^3 c}; \quad (9.9)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{2(2n + 1)}{n} \frac{Q}{(h + b)h^2 c}, \quad (9.10)$$

где n – показатель степени в уравнении течения расплава; Q – объемный расход расплава через канал, м³/с; π – константа равная 3,14; c – число параллельных каналов на расчетном участке.

В том случае, если рассчитанное давление литья P_n превышает номинальное для используемой машины не более чем на 30%, проводится корректировка температуры материала и объемной скорости впрыска. Если расчетное давление литья превышает номинальное больше чем на 30%, выбирают марку материала с меньшей вязкостью.

Температура в центре изделия в момент извлечения из формы T_n задается с учетом его жесткости, необходимой для выемки из формы без повреждения, предотвращения коробления, повышения размерной точности. Для изделий с толщиной стенки до 5 мм T_n соответствует температуре затвердевания или кристаллизации полимера из расплава. При большей толщине изделия T_n может быть даже на несколько градусов выше, чем $T_{\text{затв}}$ или $T_{\text{кр}}$ материала, т. к. застывшая оболочка изделия обеспечивает его формоустойчивость.

Время выдержки под давлением рассчитывается для цилиндрического впускного литника по формуле

$$t_b = \frac{k_{\text{л}} r^2}{5,76a} 2,3 \lg \frac{1,6(T_{\text{р.ф}} - T_{\text{ф}})}{T_{\text{т}} - T_{\text{ф}}}; \quad (9.11)$$

для прямоугольного впускного литника

$$t_b = \frac{k_{\text{л}} S^2 h^2}{\pi^2 a (S^2 + h^2)} 2,3 \lg \frac{16(T_{\text{р.ф}} - T_{\text{ф}})}{\pi^2 (T_{\text{т}} - T_{\text{ф}})}; \quad (9.12)$$

для центрального впускного литника с радиусом большим, чем половина толщины изделия,

$$t_b = \frac{\delta^2}{\pi^2 a} 2,3 \lg \frac{4(T_{\text{р.ф}} - T_{\text{ф}})}{\pi(T_{\text{т}} - T_{\text{ф}})}, \quad (9.13)$$

где $k_{\text{л}}$ – коэффициент, учитывающий течение расплава во время подпитки, равный $\xi \Delta V / V_{\text{л}}$ (здесь ξ – коэффициент формы для литника (для цилиндрического $\xi = 2$, для щелевого и кольцевого $\xi = 1,5$); ΔV – объем расплава, нагнетаемый в форму при выдержке под давлением, м^3 ; $V_{\text{л}}$ – объем впускного литника, м^3); a – коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; r , δ , h и S – размеры впускных литников, м и м^2 ; $T_{\text{р.ф}}$ – температура расплава в форме к моменту достижения $P_{\text{ф}}$ максимального, К ; $T_{\text{ф}}$ – температура формы, К ; $T_{\text{т}}$ – температура текучести (или плавления), К .

Время охлаждения изделия в форме рассчитывается по уравнению

$$t_{\text{охл}} = \ln \left(A \frac{T_0 - T_{\text{ф}}}{T_{\text{и}} - T_{\text{ф}}} \right) \frac{\delta^2}{Ca}, \quad (9.14)$$

где A и C – коэффициенты, определяемые формой изделия (для плоского изделия $A = 1,27$ и $C = \pi^2$, для цилиндра $A = 1,6$ и $C = 5,76$); T_0 , $T_{\text{ф}}$, $T_{\text{и}}$ – температуры расплава, формы и изделия соответственно в момент съема, К ; δ – толщина охлаждаемого изделия, м (для плоского изделия $\delta = h$, для цилиндрического $\delta = r$).

Значение коэффициента температуропроводности a рекомендуется принимать при расчете t_b соответствующим температуре $T_{\text{т}}$, а $t_{\text{охл}}$ – температуре $T_{\text{и}}$ или средней температуре между $T_{\text{р}}$ и $T_{\text{ф}}$.

Время охлаждения может быть определено и графоаналитическим методом по значению критерия Фурье и средней относительной температуре θ .

Усадка литевых изделий рассчитывается исходя из размеров оформляющей полости l_{ϕ} и соответствующих размеров изделия $l_{и}$. Абсолютная усадка Y_a равна:

$$Y_a = l_{\phi} - l_{и}, \quad (9.15)$$

а относительная усадка Y_o :

$$Y_o = \frac{l_{\phi} - l_{и}}{l_{\phi}} 100\%. \quad (9.16)$$

Предварительный расчет усадки может быть проведен с использованием уравнения состояния (9.4). Объемная усадка материала в изделии Y_v составит:

$$Y_v = \frac{v_p - v_k}{v_p} 100\% = \frac{RT_{p.\phi}(P_{\phi}^{\max} + \pi) - RT(P_{атм} + \pi)}{M\omega + RT_{p.\phi}(P_{\phi}^{\max} + \pi)} 100\%, \quad (9.17)$$

где v_p – удельный объем расплава материала в момент окончания заполнения формы и сжатия до P_{ϕ} максимального; v_k – удельный объем материала в изделии при комнатной температуре $T_k = 298 \text{ K}$.

10. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ НА ВАЛКОВЫХ МАШИНАХ [1, 16, 17]

10.1. Физические основы переработки материалов между валками

При переработке резиновых смесей и пластических масс на валках обычно осуществляются процессы смешения, пластикации, перетирания и дробления.

Процесс смешения состоит в распределении всех исходных компонентов по всему объему системы так, чтобы их процентное соотношение в пределах любого объема системы отклонялось от общего соотношения компонентов системы в целом лишь на допустимую величину.

Смешение может осуществляться непрерывно и периодически. Валковые машины следует отнести к оборудованию периодического действия.

Материал подается на валки (рис. 10.1, *а* и *б*) в виде отдельных кусков, порошкообразных или рыхлых волокнистых масс. В результате вращения валков навстречу друг другу вследствие трения и адгезии загружаемый материал затягивается в зазор между ними и на выходе из него прилипает к одному из валков в зависимости от разности температур поверхностей валков и их окружной скорости. Валки приводятся во вращение электродвигателем через редуктор и пару зубчатых колес. Каждый из них имеет систему регулирования температуры, обеспечивающую охлаждение или подогрев его поверхности.

Процессы гомогенизации, смешения и пластикации требуют многократного пропускания массы через зазор между валками и могут, как указывалось, осуществляться периодически и непрерывно.

На валках периодического действия масса после загрузки одной или последовательно несколькими порциями проходит через зазор между валками, прилипая к одному из них, повторно проходит через зазор и в этот период дополнительно смешивается вследствие неравенства окружных скоростей валков и дополнительной подрезки массы на отдельных участках по длине валка. После многократного пропускания через зазор (количество пропусканий определяется экспериментально для каждого вида смеси) масса срезается отдельными полосами вдоль образующей по длине валка и сматывается в рулон или снимается

в виде полосы определенной ширины. Схема обработки материала на валках периодическим способом показана на рис. 10.1 (а).

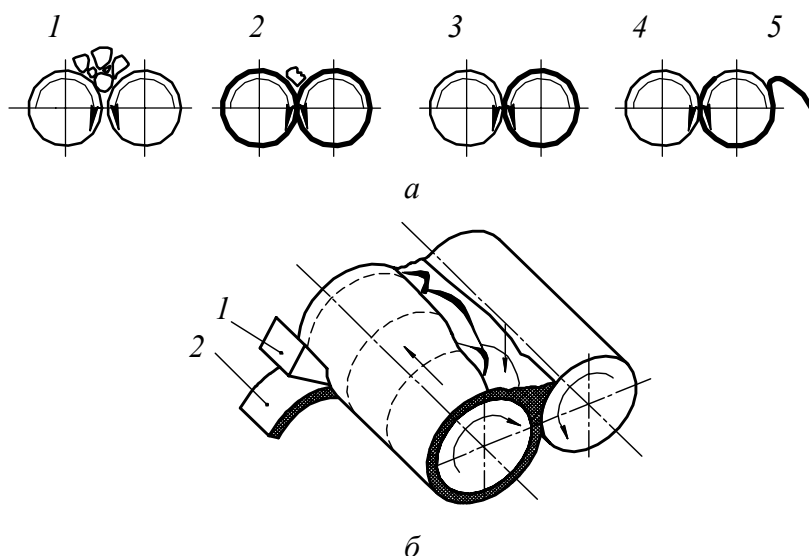


Рис. 10.1. Схемы обработки массы на вальцах:
а – циклическим способом (1 – загрузка массы; 2 – вальцевание; 3 – конец вальцевания; 4 – срез массы; 5 – нож); *б* – непрерывным способом (1 – нож; 2 – непрерывно срезаемая лента массы)

На валках непрерывного действия масса подается с одного конца, в середине валков непрерывно проходит между ними в течение заданного технологическим процессом времени (устанавливается для каждого вида материала экспериментально), совершает при этом вращательное и поступательное движения вдоль образующей валка (к одному концу или к обоим концам валков в зависимости от места загрузки) и обрезается в виде узкой ленты (рис. 10.1, б).

Из сказанного следует, что процессы пластикации и гомогенизации материала осуществляются на валковых машинах путем многократного пропускания смеси через зазор между валками при определенных температурных условиях и скоростных режимах.

При движении материала в зазоре он сжимается, раздавливается и истирается, т. к. валки имеют различные окружные скорости. В зависимости от возникающих при этом напряжений и свойств материала происходит упругая пластическая деформация или разрушение материала.

Разрушение осуществляется благодаря трению между валками свыше 2,5 и применению валков с рифленой поверхностью.

Процесс дробления происходит в результате раздавливания и интенсивного истирания материала в зазоре между валками.

Каландрирование – процесс, при котором размягченный полимерный материал пропускается через зазор между валками, расположенными в горизонтальной плоскости. При этом образуется бесконечная лента, толщину и ширину которой можно регулировать.

На каландрах осуществляются следующие технологические процессы: листование ткани, ее промазка, изготовление профилированной ленты или полосы, тиснение поверхности материала, дублирование ткани или листов пластического материала, обработка поверхностей жестких материалов и удаление избыточной жидкой фазы из их листов и лент.

Валков в каландре может быть два, три, четыре, пять и реже шесть (рис. 10.2).

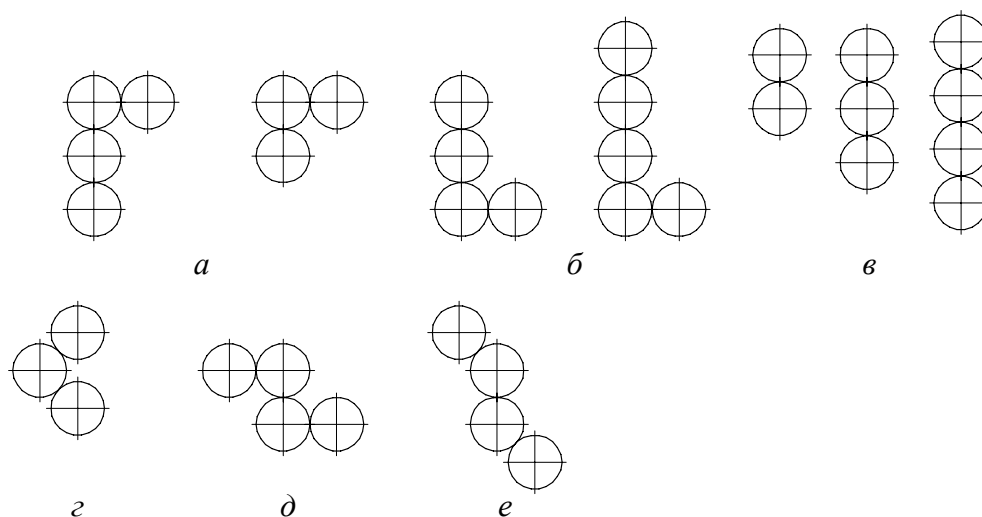


Рис. 10.2. Схемы расположения валков каландра:
а – Г-образное; б – L-образное; в – вертикальное; г – треугольное;
д – Z-образное; е – S-образное

Для дублировочных, тиснильных и листовальных операций, как правило, применяются двухвалковые каландры; для глажения и промазки – трехвалковые; для листования и универсальных технологических операций – трех- и четырехвалковые; для профилирования – четырехвалковые каландры.

Принцип работы каландров рассмотрим на схеме технологических процессов, осуществляемых на двух наиболее распространенных конструкциях – с треугольным и S-образным расположением валков.

На каландре с треугольным расположением валков можно осуществлять одностороннюю обкладку корда (рис. 10.3, *а*), промазку тканей, листование резины и дублирование резиновых листов или прорезиненных тканей.

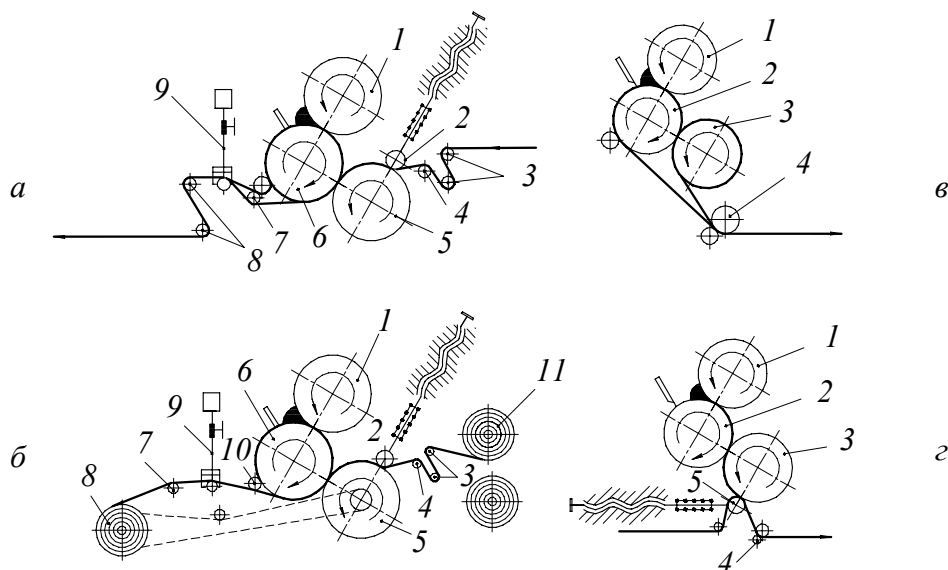


Рис. 10.3. Схемы процессов на треугольном каландре:

- а* – процесс односторонней обкладки корда резиной
(1, 5, 6 – валки; 2 – прижимной валик; 3 – натяжные ролики;
4 – валик; 7 – приспособление для возврата обрезанной кромки;
8 – отводные ролики; 9 – нож);
- б* – схема промазки тканей резиной (1, 5, 6 – валки;
2 – прижимной валик; 3 – натяжные ролики; 4 – валик;
7 – поддерживающий ролик; 8 – приемное устройство; 9 – нож;
10 – приспособление для возврата обрезанной кромки;
11 – тормозное устройство); *в* – листование резины
(1, 2, 3 – валки; 4 – ролик с дисковыми ножами);
- г* – схема дублирования резиновых листов
(1, 2, 3 – валки; 4 – ролик с дисковыми ножами; 5 – прессовочный валик)

В зазор между валками (1 и 6) подается резиновая смесь и направляется в зазор, образованный валками (6 и 5). В этот же зазор между валками (5 и 6) через систему натяжных роликов (3), валик (4) и прижимной валик (2) подается корд или хлопчатобумажная ткань, подлежащая обкладке. Выходя из зазора корд с обкладкой через систему роликов (8) отводится с машины. При этом с помощью ножа (9) отрезаются кромки, которые при помощи приспособления (7) возвращаются в зазор между валками (1 и 6).

На рис. 10.3 (б) показана технологическая схема промазки тканей резиной. Отличительная особенность данной схемы – тормозное устройство (11) для подачи ткани в зазор между валками (5 и 6) и приливное приемное устройство (8), вращающееся от цепной передачи.

При листовании резины (рис. 10.3, в) применяется ролик (4) с дисковыми ножами для обрезки кромок и возврата их в зазор.

На рис. 10.3 (г) показана схема дублирования резиновых листов. В данном процессе используется специальный прессовочный валик (5), через который подается резиновый лист или прорезиненная ткань; при отводе продублированного листа применяется ролик (4) с дисковыми ножами для обрезки кромок.

На каландре с S-образным расположением валков можно осуществлять двустороннюю обкладку металлотросового полотна; одностороннюю и двустороннюю обкладку тканей; одностороннюю и двустороннюю промазку тканей; листование резиновых смесей и дублирование.

10.2. Теоретические положения обработки на валковых машинах

Для того чтобы смешать первоначально упорядоченную или изолированную систему из двух компонентов, необходимо подвергнуть ее деформации сдвига. Цель деформации сдвига – перемешать систему так, чтобы определенная статистическая вариация любых свойств ряда образцов, отобранных из этой системы, была минимальна и в пределе стремилась к нулю.

Общая теория смешения позволяет сформулировать три основных принципа:

а) поверхность раздела компонентов при смешении должна увеличиваться;

б) элементы поверхности раздела должны быть равномерно распределены по всей смешиваемой массе;

в) распределение компонентов смеси должно быть таким, чтобы в любом элементе объема их относительное содержание было, как и во всей системе.

Параметрические расчеты валкового оборудования дают возможность оценить основные показатели машины: производительность (при непрерывном цикле работы), распорные усилия между валками, крутящие моменты на валках, мощность привода. Это является основой силового и прочностного расчетов машин.

Что же касается длительности и качества смешения, количества пропусков смеси через зазор, усреднения компонентов и других характеристик, относящихся непосредственно к процессу смешения ингредиентов, то эту оценку можно делать на основе эксперимента в лабораторных или промышленных условиях. Поэтому вопросы, рассматриваемые ниже, относятся к деформации и течению полимерных аномальновязких материалов в зазоре валковых машин, что позволяет рассчитать основные параметрические величины, характеризующие работу валковых машин.

Схема процесса вальцевания показана на рис. 10.4. Валки действуют на материал, который одновременно сжимается и проталкивается через зазор между ними. Валки радиусом R находятся на расстоянии $2h_0$ друг от друга и вращаются с окружной скоростью v . Толщина клина материала на входе в зазор равна $2h_l$ и на выходе – $2h_1$. Гидродинамическая теория этого процесса изложена в работе, в которой показано, что уравнения линии тока получаются при интегрировании уравнения функции тока:

$$\psi = \int v_x dy, \quad (10.1)$$

где ψ – линия тока ($\psi = \text{const}$); v_x – составляющая скорости в направлении оси x ; v_y – составляющая скорости в направлении оси y , определяемая из уравнения неразрывности:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0. \quad (10.2)$$

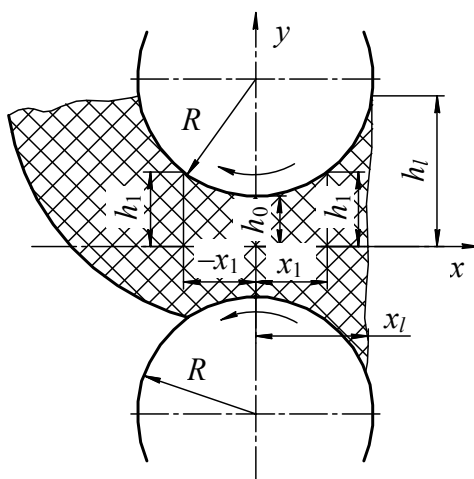


Рис. 10.4. Схема процесса вальцевания

Если воспользоваться безразмерными параметрами –

$$\rho = \frac{x}{\sqrt{2Rh_0}} = \pm \sqrt{\frac{h}{h_0}} - 1 \quad (10.3)$$

и

$$\eta = \frac{y}{\sqrt{2Rh_0}},$$

то скорость в направлении оси x определяется по уравнению

$$v_x = \frac{3v}{2} \left(\left(\frac{\rho^2 - \rho_1^2}{(1 + \rho^2)^3} \right) \frac{4h^2}{c^2} + \frac{2 - \rho^2 - 3\rho^2}{3(1 + d^2)} \right), \quad (10.4)$$

где ρ_1 – значение величины ρ на выходе из зазора; $c = \sqrt{2h_0R}$ – геометрическая постоянная.

Подставив уравнение (10.4) в уравнение (10.1) и проинтегрировав его при граничных условиях ($\varphi = 0$ при $v_x = 0$ и $v_y = 0$), получим

$$\psi = \frac{vh_0\mu}{c} \left(\frac{4h^2(\rho^2 - \rho_1^2)}{c^2} + \frac{2 + 3\rho^2 - \rho^2}{1 + \rho^2} \right). \quad (10.5)$$

Если нанести на график значения ряда величин ρ и η , то схема линий тока примет следующий вид (рис. 10.5, *a*).

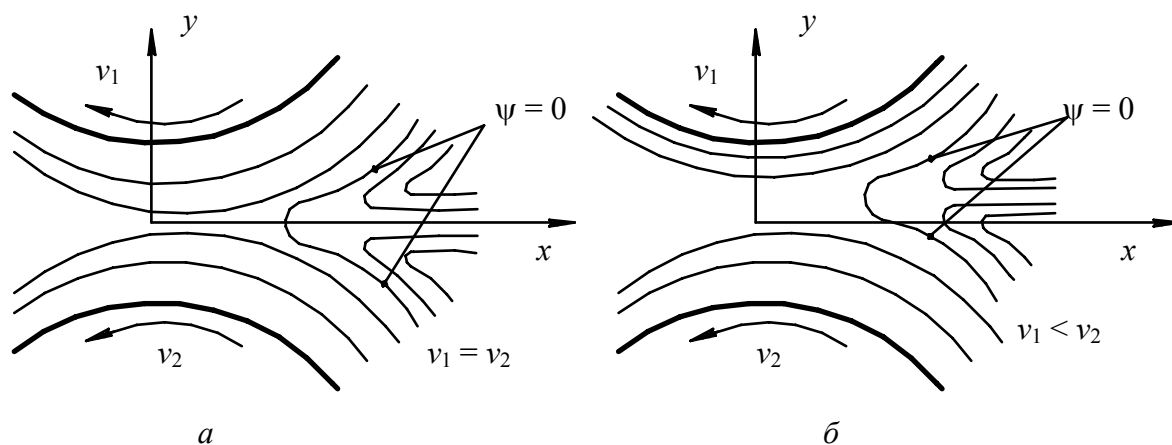


Рис. 10.5. Линии тока в зазоре
двухвалковых вальцов:
a – при одинаковых окружных скоростях;
б – при различных окружных скоростях

Из рисунка видно, что вблизи поверхности валков материал течет параллельно им, причем сама поверхность валка является линией тока. В центре района, расположенного в начале движущегося клина, наблюдается противоток. Для клина конечной величины он имеет вид двух замкнутых завихрений – это запас материала, который можно наблюдать на валках с одной и той же окружной скоростью.

Материал, выходящий из зазора, прилипает к одному из валков, вращается вместе с ним и снова соприкасается с участком клина, на котором происходит круговое течение, чтобы потом вновь поступить в зазор.

Для части материала поверхность раздела увеличивается при вальцевании очень медленно. Из рис. 10.5 (а) видно, что линия тока $\psi = 0$ образует замкнутый контур, который проходит в зоне противотока через область с очень небольшим градиентом скорости. За точкой застоя градиент скорости для $\psi = 0$ равен нулю. Таким образом, для рассмотренного случая поверхность раздела в одной части материала увеличивается значительно медленнее, чем в материале, находящемся на линиях тока, которые проходят через области высоких градиентов скорости.

Элементы поверхности раздела не распределяются по всей массе. Как только поверхность раздела ориентируется вдоль направлений линий тока, она перестает изменять свою ориентацию, т. к. течение поперек линий тока отсутствует.

Существование замкнутых линий тока, а также отсутствие заметного течения вдоль оси z параллельно образующим валка является причиной неравномерного распределения элементов объема в массе материала. Даже если предположить, что вдоль оси валка компоненты расположены равномерно, то, учитывая описанные выше явления, можно сказать, что в смеси всегда остается часть неразрушенных поверхностей раздела. Таким образом, симметричный процесс вальцевания не приводит к удовлетворительному распределению ингредиентов.

Чтобы увеличить интенсивность смешения, скорости и температуры валков устанавливают различными. Уравнения, описывающие течение в зазоре между валками, вращающимися с различными скоростями, можно получить тем же методом. Различие состоит в том, что двойное интегрирование уравнения (10.4) производится в пределах $v_x(h) = v_1 > v_x(-h) = v_2$.

После ряда преобразований получено уравнение линии тока для вальцевания с фрикцией:

$$\psi = \frac{v_0 h_0 \eta}{c} \left(\frac{4\eta(\rho^2 - \rho_1^2)}{c^2(1 + \rho^2)} + \frac{2 + 3\rho_1^2 - \rho^2}{1 + \rho^2} + \frac{2\lambda\eta}{3c(1 + \rho^2)} \right), \quad (10.6)$$

где

$$v_0 = \frac{v_1 + v_2}{2}; \quad \lambda = \frac{v_1 - v_2}{2v_0}.$$

Из уравнения (10.6) следует, что существует замкнутая линия тока $\psi = 0$ при $\eta = 0$ (рис. 10.5, б). При этом область противотока смещается к валку с меньшей окружной скоростью.

Очень важно, что в данном случае за точкой застоя линии тока проходят через области определенной деформации сдвига и, по сравнению с симметричным вальцеванием, сдвиг материала увеличивается. Таким образом подтверждается правильность применения при вальцевании валков с различными окружными скоростями. Однако и для этого случая линии тока остаются замкнутыми, и даже вальцевание с фрикцией не отвечает требованиям, предъявляемым к идеальному смещению, т. к. ориентированные вдоль линий тока поверхности раздела будут сохранять свое положение.

На практике для устранения этих недостатков применяют подрезку материала. Вальцовщик срезает с валка полосу смеси и складывает или сворачивает ее, а затем вновь подает в зазор в другом месте валка. При этом нарушается замкнутость линий тока и материал перемещается в осевом направлении.

Если повторять эту операцию достаточно часто, то материал распределяется равномерно, причем большое число поверхностей раздела подвергается деформациям сдвига. Таким образом, при двухвалковом вальцевании подрезка является неотъемлемой частью технологического процесса.

В вальцах для непрерывного смещения применяются автоматические подрезающие приспособления.

Определение распорных усилий. Теоретические методы расчета распорных усилий основываются на гидродинамической теории вальцевания, на теориях упругой и пластической деформаций, а также могут быть определены на основе теории подобия.

При обработке методом вальцевания полимерный материал претерпевает сложную полную деформацию:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{упр}} + \varepsilon_{\text{эл}} + \varepsilon_{\text{пл}}, \quad (10.7)$$

где ε – полная деформация, $\varepsilon_{\text{упр}}$ – упругая деформация, $\varepsilon_{\text{эл}}$ – высокоэластическая деформация, $\varepsilon_{\text{пл}}$ – пластическая деформация.

Пластическая деформация полимера представляет собой вязкое течение, связанное с необратимым взаимным перемещением молекул. Эта деформация необратима и не устраняется после снятия напряжения. Кроме того, протекание пластической деформации в очень сильной степени зависит от температуры. Для изучения процессов пластической деформации (вязкого течения) вводится понятие эффективной вязкости.

Следует отметить, что в зависимости от температуры отдельные составляющие полной деформации играют разную роль в общей деформации. С этой точки зрения различают три физические состояния аморфных полимеров: стеклообразное – зона наименьших температур (в этом случае преобладает упругая деформация), высокоэластическое – зона средних температур (в этом случае преобладает высокоэластическая деформация) и, наконец, вязкотекучее состояние – зона высоких температур (в этом случае решающую роль играет пластическая деформация). Небольшой удельный вес упругой и высокоэластической деформаций позволяет формировать изделия из полимера методом вальцевания.

Закон вязкого течения в зависимости от вида материала записывается одним из уравнений:

для ньютоновской жидкости

$$\tau = \mu_{\text{эф}} \frac{dv}{dx}; \quad (10.8)$$

для тела Шведова – Бингама:

$$\tau = \tau_0 + \mu_{\text{эф}} \frac{dv}{dx}; \quad (10.9)$$

для неньютоновской жидкости:

$$\tau = k \left(\frac{dv}{dx} \right)^n, \quad (10.10)$$

где τ – напряжение сдвига; $\mu_{\text{эф}}$ – вязкость жидкости; dv / dx – градиент скорости; τ_0 – предельное напряжение сдвига; k и n – реологические константы течения (n – тангенс угла наклона спрямленного участка кривой течения; для неньютоновских жидкостей $n = \text{tg} \alpha = 1$).

Из уравнения (10.10) следует, что для определения кривой течения неньютоновской жидкости необходимо знать две экспериментальные постоянные k и n .

Как указывалось, спрямление кривых течения в логарифмических координатах может иметь место на отдельных участках; это свидетельствует о том, что неньютоновская жидкость может быть более вязкой в одном диапазоне скоростей сдвига и менее вязкой в другом. Эти особенности учитываются коэффициентом эффективной вязкости:

$$\mu_{\text{эф}} = \frac{\tau dy}{dv} = k \left(\frac{dv}{dy} \right)^{n-1}. \quad (10.11)$$

Для расчета оборудования необходимо иметь графические зависимости $\mu_{\text{эф}}$ от скорости сдвига или знать реологические характеристики k и n , определяемые вискозиметрами.

Методика, основанная на гидродинамической теории вальцевания. Поведение полимерных материалов при деформировании приближается к поведению неньютоновских жидкостей, поэтому процесс деформирования этих материалов в зазоре валков можно рассматривать с позиций гидродинамики как вязкое течение жидкости, увлекаемой вращающимися валками.

При выводе расчетных уравнений был сделан ряд допущений:

1. Режим течения материала в зазоре между валками из-за очень высокой вязкости полимера – ламинарный.

2. Материал прилипает к поверхности валков, т. е. нет скольжения в относительном движении полимера и стенок, ограничивающих поток (слои материала, прилегающие к валкам, движутся с такой же скоростью, что и валки).

3. Гравитационные и инерционные силы малы по сравнению с поверхностными силами, поэтому ими пренебрегают.

4. Течение материала рассматривается как одномерное (рис. 10.6), т. е. материал перемещается в основном в зазор ($v_z = 0$, $v_x \geq v_y$, $dv_x / dy \leq dv_y / dy$).

5. Гидромеханические давления на входе полимера в валки и выходе из них равны нулю. Давление в плоскостях, параллельных осям валков, не меняется в направлении осей y и z , т. е.

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial p}{\partial z} = 0.$$

где p – давление.

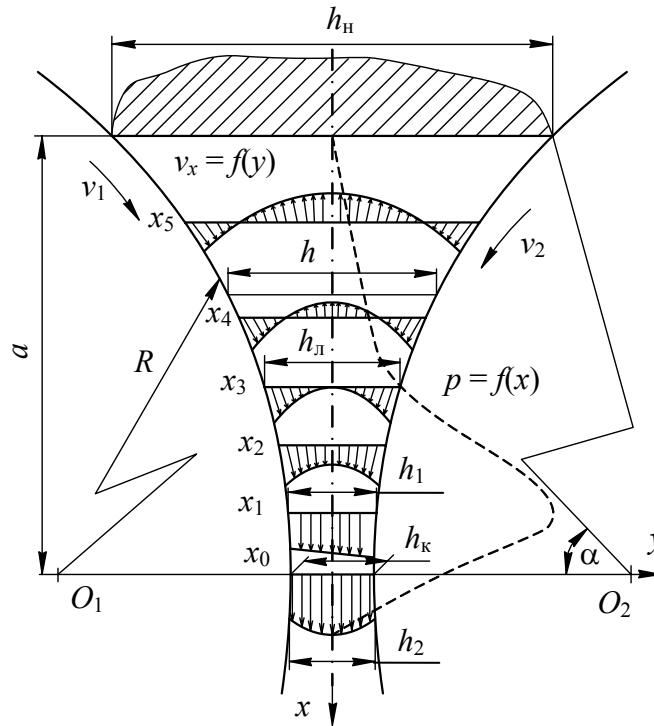


Рис. 10.6. Схема вязкого течения материала, распределения давления и скоростей в сечении валков

Во всех работах, посвященных гидродинамической теории вальцевания, в качестве исходных рассматриваются уравнения движения вязкой жидкости Навье-Стокса, которые с учетом установившегося плоскопараллельного течения вязкой жидкости в зазоре между валками и принятых выше условий имеют следующий приближенный вид:

$$\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = \frac{1}{\mu_{эф}} \frac{\partial p}{\partial x}; \quad \frac{\partial p}{\partial y} = 0. \quad (10.12)$$

В зоне максимального давления $\partial p / \partial x = 0$, т. е. $\partial v / \partial y = \text{const}$. В этой зоне скорость течения полимера равномерно изменяется от v_1 до v_2 (с учетом налипания материала на поверхность валков).

При интегрировании первого из уравнений получаем

$$v_x = \frac{1}{\mu_{эф}} \frac{\partial p}{\partial x} \frac{y^2}{2} + C_1 y + C_2. \quad (10.13)$$

Подставляя в эту формулу значение фрикции $f = v_2 / v_1$ и учитывая граничные условия ($v_{-h/2} = v_1$; $v_{h/2} = v_2 = f v_1$), а также значения постоянных C_1 и C_2 , получим

$$v_x = \frac{1+f}{2}v_1 + \frac{1}{2\mu_{\text{эф}}}\frac{\partial p}{\partial x}\left(y^2 - \frac{h^2}{4}\right) + (1+f)\frac{v_1}{h}, \quad (10.14)$$

где h – текущая координата (расстояние между валками).

На основании уравнения и определения величины потока в зазоре получено дифференциальное уравнение давления:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \pm \frac{1+f}{2}6\mu_{\text{эф}}v_1\sqrt{2}\frac{h-h_1}{h^3\sqrt{h-h_k}}. \quad (10.15)$$

После интегрирования уравнения получаем формулу для определения величины удельного распорного усилия, кгс/см:

$$p = \frac{1+f}{2}2,22\frac{\mu_{\text{эф}}v_1R}{h_k}, \quad (10.16)$$

где $\mu_{\text{эф}}$ – коэффициент эффективной динамической вязкости, кгс·с/см;
 v_1 – окружная скорость вала, см/с; R – радиус вала, см; h_k – минимальный зазор между валками, см.

Распорная сила, действующая между валками, определяется по формуле

$$P = pL, \quad (10.17)$$

где p – удельное распорное усилие; L – длина бочки вала.

Коэффициент эффективной вязкости $\mu_{\text{эф}}$ можно приближенно определить по формуле градиента скорости:

$$\frac{dv}{dy} = \frac{2v_1}{h_k}. \quad (10.18)$$

По кривым течения $\mu_{\text{эф}} = f\left(\frac{dv}{dy}, t^{\circ}\text{C}\right)$, приводимым в литературе, определяется значение $\mu_{\text{эф}}$.

По законам пластической деформации материала между валками среднее удельное давление на валок может быть определено по формуле

$$p_{\text{ср}} = k\sigma_T \frac{2h_{\text{нс}}}{(\delta-1)\Delta h} \left(\left(\frac{h_{\text{нс}}}{h_k} \right)^{\delta} - 1 \right), \quad (10.19)$$

где k – коэффициент, принимаемый равным 1,15; σ_T – предел текучести вальцуемого материала, кгс/см²; $h_{nc} = \sqrt{h_h h_k}$ – толщина нейтрального слоя; $\delta = \mu / \operatorname{tg}(\alpha / 2)$ – коэффициент; $\Delta h = 2R(1 - \cos \alpha)$ – линейное обжатие материала; α – угол захвата.

Распорное усилие, кгс, определяется по формуле

$$P_p = p_{cp} b_h l_s, \quad (10.20)$$

где b_h – начальная ширина материала перед вальцеванием (рис. 10.7, а); $l_s = \sqrt{R \Delta h}$ – дуга захвата.

По законам упругой деформации материала распорное усилие между валками можно определить по формуле

$$P_p = \frac{4ERb_h}{h_h} \sin \alpha (1 - \cos \alpha), \quad (10.21)$$

где E – модуль упругости материала, кгс/см²; b_h, h_h – на рис 10.7 (б).

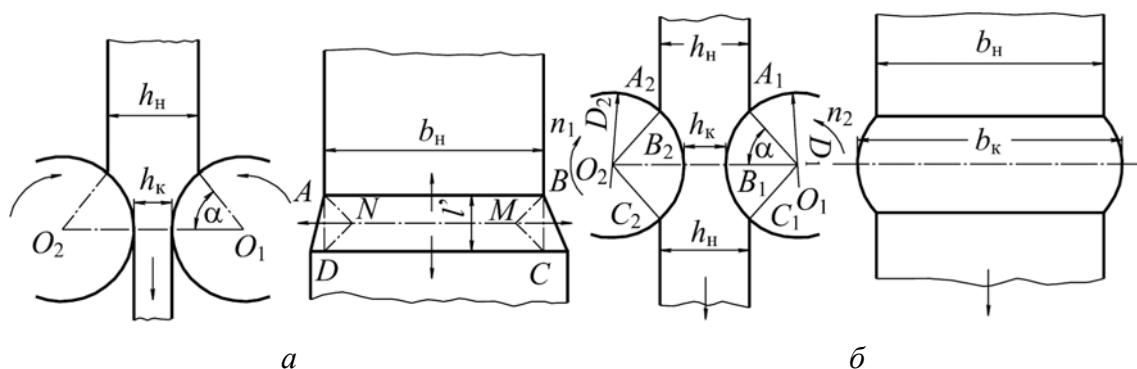


Рис. 10.7. Схема деформации материала между валками:
а – при пластической деформации; б – при упругой деформации

На основании теории подобия (теории размерности) получены следующие эмпирические уравнения, которые можно применять для определения распорных усилий при обработке на вальцах резиновых смесей. Общий вид уравнений следующий:

$$\begin{cases} \frac{P}{\gamma D^3} = C_1 B^{x_1} \left(\frac{h_k}{D} \right)^{y_1} \left(\frac{L}{D} \right)^{z_1} \left(\frac{D_1}{D} \right)^{k_1}, \\ \frac{P}{\gamma D^3} = C_2 M^{x_2} \left(\frac{h_k}{D} \right)^{y_2} \left(\frac{L}{D} \right)^{z_2} \left(\frac{D_1}{D} \right)^{k_2}, \end{cases} \quad (10.22)$$

где γ – удельный вес смеси (каучука); D – диаметр валков; B и M – восстанавливаемость и мягкость каучуков; h_k – минимальный зазор между валками; L – ширина ленты материала на валках.

Коэффициенты C_1 , C_2 , x_1 , x_2 , y_1 , y_2 , z_1 , z_2 , k_1 , k_2 находятся из эксперимента. На основе опытов и их графоаналитической обработки получены следующие расчетные уравнения для некоторых синтетических и натуральных каучуков.

Например, для бутадиен-нитрильных каучуков

$$\begin{cases} P = C_1 \gamma D^{1,4} L^{0,7} h_k^{0,1} B^{-0,4}, \\ P = C_2 \gamma D^{1,4} L^{0,7} h_k^{0,1} M^{-1,8}. \end{cases}$$

Значения коэффициентов C_1 и C_2 следующие:

	C_1	C_2
каучук СКН-40	260	71
каучук СКН-26	180	54

Подобные величины получены и для каучуков других марок.

10.3. Определение мощности привода

Так же, как и в случае расчета распорных усилий, существуют различные методики расчета крутящих моментов и мощности: методика, основанная на теории пластической и упругой деформации, на гидродинамической теории вальцевания или на теории подобия.

Мощность, потребляемая вальцами, зависит от многих факторов: температуры обрабатываемого материала, окружных скоростей валков, величины фрикции, зазора между валками и др.

Рассмотрим влияние некоторых факторов на потребление энергии вальцами при расчете по методике, основанной на теории пластической или упругой деформации. Рост окружной скорости приводит к увеличению объема деформируемого между валками материала и, следовательно, к увеличению работы деформации; изменение окружной скорости валков влияет также на скорость деформации. При упругой деформации, величина которой не зависит от времени, это не играет существенной роли; для высокоэластической и особенно пластической деформации с уменьшением времени деформации возрастает необходимая нагрузка на валки, что приводит к росту потребляемой мощности.

При увеличении фрикции возрастает объем деформируемого материала и скорость деформации, а следовательно, и потребляемая мощность.

Увеличение зазора может также привести к росту потребляемой мощности, однако рост мощности отстает от роста зазора. Это можно объяснить тем, что, с одной стороны, увеличение зазора приводит к росту объема проходящего через него материала и, следовательно, повышает работу деформации; с другой стороны, с увеличением зазора уменьшается величина линейного обжатия, что уменьшает работу деформации.

Может иметь место и явление, противоположное указанному, когда роль относительной деформации становится решающей.

При периодической работе вальцов потребление энергии может резко меняться во времени, т. к. изменяются пластические свойства материала. В первый период работы нагрузка может в 5–6 раз превышать нагрузку, которая будет иметь место после нескольких минут работы вальцов.

В результате использования указанной методики момент, необходимый для преодоления сопротивления материала деформации, можно рассчитать либо по работе пластической или упругой деформации между валками, либо по силам давления перерабатываемого материала на валки.

В первом случае не учитывается работа сил трения между поверхностью валков и обрабатываемым материалом (в зонах опережения и отставания), поэтому результаты расчета по сравнению с методом, в котором учитываются силы давления, бывают значительно занижены. Для расчета моментов и мощности необходимо отдавать предпочтение второму случаю, т. е. вести расчет по силам давления перерабатываемого материала на валки.

Можно рассматривать, что момент сопротивления вращению валков, кгс·см, включает две составляющие:

$$M = M_p + M_{тр}, \quad (10.23)$$

где M_p – момент для преодоления сопротивления деформации материала, который определяется по силам давления (распорным усилиям); $M_{тр}$ – момент сопротивления трения в подшипниках с учетом силы тяжести валков и распорных усилий.

Момент сопротивления распорному усилию можно определить по уравнению

$$M_p = PD \sin \frac{\alpha}{2}, \quad (10.24)$$

где P – распорное усилие, определяемое по уравнению (10.17); D – диаметр валков.

Момент трения в подшипниках определяется по уравнению

$$M_{\text{тр}} = f(P + G)d, \quad (10.25)$$

где f – коэффициент трения в подшипниках; G – сила тяжести валка; d – диаметр цапфы валка.

Мощность привода, кВт, определяется по уравнению

$$N = \frac{(M_{\text{р}} + M_{\text{тр}})n}{97\,400\eta}, \quad (10.26)$$

где n – скорость вращения валка (или средняя скорость вращения двух валков), об/мин; η – КПД зубчатой пары (фрикционной и трансмиссионной) или редуктора.

Мощность электродвигателя вальцов достигает максимальной величины только на короткое время (около 2–3 мин). Поэтому при коэффициенте перегрузки, равном 2, она может быть в 1,5–2 раза меньше, чем мощность, определенная по формуле. Исходя из гидродинамической теории вальцевания, мощность, расходуемая вальцами, определяется по напряжению сдвига, возникающему в материале при вальцевании.

Изменение напряжений сдвига в направлении оси деформации для медленно вращающегося валка определяется по уравнению

$$\tau_{+\frac{h_{\text{к}}}{2}} = \mu_{\text{эф}} \nu_1 \left(\frac{3(1+f)(\delta - \delta_0)}{\delta^2 h_{\text{к}}} + \frac{(1-f)}{\delta h_{\text{к}}} \right), \quad (10.27)$$

для быстро вращающегося валка

$$\tau_{-\frac{h_{\text{к}}}{2}} = -\mu_{\text{эф}} \nu_1 \left(\frac{3(1+f)(\delta - \delta_0)}{\delta^2 h_{\text{к}}} - \frac{(1-f)}{\delta h_{\text{к}}} \right), \quad (10.28)$$

где δ – безразмерный параметр ($\delta = \Delta = h / h_{\text{к}}$); δ_0 – безразмерный параметр ($\delta_0 = h_1 / h_{\text{к}}$); h – текущая координата ширины зазора.

Соответственно моменты сопротивления от сил вязкого трения определяются по уравнениям

$$\begin{cases} M_{+\frac{h}{2}} = \frac{3C_1 k \alpha_{\text{эф}}^n \nu_1^n (1+f) R \sqrt{RL}}{\alpha_{\text{эф}1} \sqrt{h_{\text{к}}}}, \\ M_{-\frac{h}{2}} = \frac{3C_2 k \alpha_{\text{эф}}^n \nu_1^n (1+f) R \sqrt{RL}}{\alpha_{\text{эф}2} \sqrt{h_{\text{к}}}}, \end{cases} \quad (10.29)$$

где $\alpha_{\text{эф}}$ – коэффициент, определяемый по формулам

$$\begin{cases} \alpha_{\text{эф}1} = \frac{(1+f)\sqrt{RT_1}}{l\sqrt{h_k}}, \\ \alpha_{\text{эф}2} = \frac{(1+f)\sqrt{RT_2}}{l\sqrt{h_k}}, \\ \alpha_{\text{эф}} = \frac{3(1+f)\sqrt{RT}}{2l\sqrt{h_k}}, \end{cases} \quad (10.30)$$

где C_1 , C_2 , T и E – опытные коэффициенты; L – длина валка между ограничительными стрелами.

Суммарный крутящий момент

$$M = \frac{6Ck\alpha_{\text{эф}}^n v_1^n (1+f)^2 \sqrt{RL}}{\alpha_{\text{эф}} \sqrt{h_k}}. \quad (10.31)$$

Суммарная технологическая мощность определяется по уравнению

$$N = \frac{3Ek\alpha_{\text{эф}}^n v_1^n (1+f)^2 \sqrt{RL}}{\alpha_{\text{эф}} \sqrt{h_k}}. \quad (10.32)$$

Уравнения, полученные посредством теории подобия, для основных марок бутадиен-нитрильных каучуков:

$$\begin{cases} N = k_1 \gamma \omega D^2 L^{0,6} h_k^{0,1} f^{-0,2} B^{-0,7}, \\ N = k_2 \gamma \omega D^2 L^{0,6} h_k^{0,1} f^{-0,2} M^{-2,5}, \end{cases} \quad (10.33)$$

для бутадиен-стирольных каучуков:

$$\begin{cases} N = k_1 \gamma \omega D^{2,3} L^{0,6} h_k^{0,1} f^{-0,2} B^{-0,7}, \\ N = k_2 \gamma \omega D^{2,3} L^{0,6} h_k^{0,1} f^{-0,2} M^{-2,5}. \end{cases} \quad (10.34)$$

Значения коэффициентов k_1 и k_2 в этих формулах следующие:

	k_1	k_2
каучук СКН-40	0,11	0,0195
каучук СКН-26	0,1	0,02
каучук СКС-30	0,115	0,0145
каучук СКС-10	0,084	0,014

Уравнения получены на основании опытов, в которых основные параметры менялись в следующих пределах: $h_k = 0,6\text{--}2,5$ мм; $v_1 = 6,28\text{--}18$ м/мин; $f = 1\text{--}3$; $L = 150\text{--}1050$ мм; $D = 200\text{--}400$ мм; начальная пластичность каучуков $P_d = 0,06\text{--}0,15$. Температура валков и каучука на всех режимах пластикации поддерживалась постоянной: $45\pm 5^\circ\text{C}$ для валков, $80\pm 5^\circ\text{C}$ для обрабатываемых каучуков.

Если рассматривать валки вальцов как двойной энергетический контур, то может оказаться, что фрикционные зубчатые колеса передают мощность несколько большую, чем получает ведущий валок от привода.

Процесс вальцевания может протекать таким образом, когда часть мощности от быстроходного валка передается за счет трения тихоходному, а затем от тихоходного через фрикционные зубчатые колеса снова быстроходному валку. Благодаря этому мощность на быстроходном валке может превысить мощность потребляемую от привода.

При наличии перерабатываемого материала между валками моменты на валках не равны; общее уравнение приведенного момента с учетом трения в опорах может быть записано в следующем виде:

$$M_{\text{прив}} = M \left(1 \pm \frac{k_{\text{ц}}}{f} \right) + M_{\text{тр}} \left(1 + \frac{1}{f} \right), \quad (10.35)$$

где M – момент на приводном валке; $k_{\text{ц}}$ – коэффициент циркуляции, определяемый по графику; $M_{\text{тр}}$ – момент трения в опорах одного валка.

10.4. Производительность валковых машин

Вальцы могут работать периодически (многократное пропускание перерабатываемого материала через зазор) и непрерывно (однократное пропускание материала через зазор). Соответственно должна рассчитываться производительность машины.

Вальцы периодического действия. Производительность вальцов периодического действия зависит от единовременной объемной загрузки материала, цикла его обработки, размеров вальцов и коэффициента использования машинного времени. Производительность, кг/час, определяется по формуле

$$Q = \frac{60 q_1 \rho \eta}{\tau}, \quad (10.36)$$

где q_1 – объем единовременной загрузки смеси, дм^3 ; ρ – плотность смеси, кг/дм^3 ($\rho = 0,9\text{--}1,1$ кг/дм^3); η – коэффициент использования

машинного времени ($\eta = 0,8-0,9$); τ – продолжительность цикла работы вальцов, мин.

Единовременная загрузка q_1 (литражность вальцов) определяется опытным путем для каждого вида материала и размера вальцов, для предварительных расчетов ее можно найти по эмпирической зависимости

$$q_1 = (0,0065 - 0,0085)DL, \quad (10.37)$$

где D – диаметр заднего вала, см; L – длина рабочей части вала, см.

Вальцы непрерывного действия. Производительность смесительных вальцов, кг/ч, можно определить по формуле

$$Q = 60\pi Dnhb\rho\eta, \quad (10.38)$$

где D – диаметр заднего вала, дм; n – скорость вращения заднего вала, об/мин; h – толщина ленты материала, выходящего из зазора между вальцами, дм; b – ширина ленты материала, выходящего с вала, дм.

Средняя скорость выхода материала из непрерывно действующих вальцов, м/мин, которая необходима для выбора отборочных устройств, определяется по формуле

$$v_m = \frac{Q}{bh\rho}, \quad (10.39)$$

где Q – производительность вальцов, кг/мин; b и h – ширина и высота ленты материала, выходящего из зазора между вальцами, дм.

Производительность каландра, кг/ч, как машины непрерывного действия (с однократным пропуском материала через данную пару валков) может быть определена по формуле

$$Q = 60vS\gamma\eta, \quad (10.40)$$

где v – скорость выхода ленты (пленки), м/мин; $S = h_k b$ – площадь поперечного сечения ленты в зазоре между вальцами (h_k , b – высота и ширина ленты), м²; γ – удельный вес ленты, кг/м³; η – коэффициент использования машинного времени.

Скорость v не равна окружной скорости вала, на который налипает материал; она будет несколько больше ее из-за так называемого опережения материала и фрикции.

Скорость выхода материала из каландра

$$v = v_1\psi, \quad (10.41)$$

где $v_1 = \pi Dn$ – окружная скорость вала; ψ – коэффициент опережения.

При наличии фрикции в формулу подставляется v и n валка, который движется с меньшей окружной скоростью. Производительность

$$Q = 60\pi D n h_k b \gamma \psi \eta. \quad (10.42)$$

Если основываться на теории пластической деформации материала между валками, то коэффициент опережения

$$\psi = 1 + \frac{R}{h_k} \beta^2, \quad (10.43)$$

где R – радиус валка; β – угол опережения.

Угол опережения

$$\beta = \frac{\alpha}{2} \left(1 - \frac{\alpha}{2\mu} \right), \quad (10.44)$$

где α – угол захвата; μ – коэффициент трения материала о поверхность валка.

На основе гидродинамической теории вальцевания весовая производительность

$$Q = \delta h_k \gamma L \frac{v_1(1+f)}{2}. \quad (10.45)$$

При сравнении видно, что производительность Q , горизонтальная составляющая распорного усилия P_1 и технологическая мощность N зависят от одних и тех же факторов (скорости вращения валков v , фрикции F , зазора между валками h_k и расстояния между ограничительными стрелами L). Следовательно, при изменении производительности машины путем изменения одного из перечисленных факторов соответственно изменяются значения потребляемой мощности и распорных усилий. Эта связь характеризуется рядом соотношений.

При изменении зазора

$$\frac{N}{N_1} = \frac{Q}{Q_1} \frac{\alpha_{\text{эф1}}^{n-1} h_k \sqrt{h_k}}{\alpha_{\text{эф}}^{n-1} h_{k1} \sqrt{h_{k1}}},$$

$$\frac{P_1}{P'_1} = \frac{Q}{Q_1} \frac{\alpha_{\text{эф1}}^{n-1} h_k^2}{\alpha_{\text{эф}}^{n-1} h_{k1}^2}.$$

При изменении скорости вращения валков

$$\frac{N}{N_1} = \frac{Q}{Q_1} \frac{v_1^n}{v^n};$$

$$\frac{P_1}{P'_1} = \frac{Q}{Q_1} \frac{v_1^{n-1}}{v^{n-1}}.$$

При изменении фрикции

$$\frac{N}{N_1} = \frac{Q}{Q_1} \frac{\alpha_{\text{эф1}}^{n-1} E'(1+f_1)}{\alpha_{\text{эф}}^{n-1} E(1+f)},$$

$$\frac{P_1}{P'_1} = \frac{Q}{Q_1} \frac{\alpha_{\text{эф1}}^{n-1}}{\alpha_{\text{эф}}^{n-1}}.$$

Тепловой баланс вальцов. При переработке пластичных материалов на вальцах происходят сложные тепловые процессы. В зависимости от режима работы и свойств перерабатываемого материала тепловой поток следует отводить или подводить к машине.

Необходимость охлаждения и нагрева определяется тепловым балансом машины, который можно записать в виде уравнения

$$G_{\text{м}} i_{\text{н}} + Q_N + G_{\text{в}} c_{\text{в}} t_{\text{вн}} = G_{\text{м}} i_{\text{к}} + G_{\text{в}} c_{\text{в}} t_{\text{вк}} + Q_{\text{п}}, \quad (10.46)$$

где $G_{\text{м}}$ – количество материала, поступающего на переработку в единицу времени; $i_{\text{н}}$ – энтальпия полимера при начальной температуре; Q_N – количество тепловой энергии, полученной за счет превращения механической энергии в тепловую; $G_{\text{в}}$ – количество охлаждающей воды, поступающей на валки; $c_{\text{в}}$, $t_{\text{вн}}$ – удельная теплоемкость и температура воды на входе в валки; $i_{\text{к}}$ – энтальпия полимера при конечной температуре вальцевания; $t_{\text{вк}}$ – температура воды на выходе из валков; $Q_{\text{п}}$ – тепловые потери валков в окружающую среду.

На основании уравнения теплового баланса можно определить количество тепла, уносимого охлаждающей водой:

$$Q_{\text{в}} = G_{\text{в}} c_{\text{в}} (t_{\text{вк}} - t_{\text{вн}}) = Q_N - Q_{\text{п}} - G_{\text{м}} (i_{\text{к}} - i_{\text{н}}). \quad (10.47)$$

Количество тепловой энергии, полученной в результате диссипации механической энергии, определяется по формуле

$$Q_N = 860 N \eta, \quad (10.48)$$

где N – средняя мощность, потребляемая вальцами; η – КПД привода с учетом потерь в подшипниках.

Тепловые потери в окружающую среду состоят из тепловых потерь процесса конвекции и тепловых потерь лучеиспускания:

$$Q_{\text{п}} = (q_{\text{к}} - q_{\text{л}})F, \quad (10.49)$$

где $q_{\text{к}} = \alpha_{\text{к}}(t_{\text{ст}} - t_{\text{в}})$ – удельный тепловой поток конвекции; $\alpha_{\text{к}}$ – коэффициент теплоотдачи от валка в окружающую среду; $t_{\text{ст}}$ – температура стенки валка (принимается равной температуре обрабатываемого материала, что несколько превышает значения тепловых потерь; при охлаждении валков температура их поверхности будет несколько ниже принимаемой); $t_{\text{в}}$ – температура окружающего воздуха; $q_{\text{л}}$ – удельный тепловой поток лучеиспускания, определяемый по формуле

$$q_{\text{л}} = \varepsilon C_0 \left(\frac{T_{\text{ст}}}{100} \right)^4, \quad (10.50)$$

где ε – степень черноты поверхности валков (определяемая по справочнику с учетом того, что один из валков покрыт обрабатываемым материалом); C_0 – константа излучения абсолютно черного тела; $T_{\text{ст}}$ – абсолютная температура поверхности валков.

Расчеты показывают, что в зависимости от свойств перерабатываемого материала количество теплоты, расходуемой на нагревание массы от $t_{\text{н}}$ до $t_{\text{к}}$ и на тепловые потери, составляет не более 10–25% от общего количества тепловыделений $Q_{\text{п}}$. Большая часть тепловой энергии должна быть отведена охлаждающей водой во избежание недопустимого перегрева смеси. Количество тепловой энергии, отводимой охлаждающей водой, определяется по уравнению теплового баланса.

От вальцуемого материала необходимо отвести тепло в количестве

$$Q_{\text{в}} = kL\Delta t_{\text{ср}}, \quad (10.51)$$

где k – коэффициент теплопередачи через цилиндрическую стенку; L – длина бочки валка; $\Delta t_{\text{ср}}$ – средняя разность температур.

Коэффициент теплопередачи

$$k = \frac{1}{\frac{1}{2\pi\lambda} \ln \frac{d_{\text{н}}}{d_{\text{в}}} + \frac{1}{\alpha\pi d_{\text{в}}}}, \quad (10.52)$$

где λ – коэффициент теплопроводности материала валка; $d_{\text{н}}$ – наружный диаметр валка; $d_{\text{в}}$ – внутренний диаметр валка (диаметр полости валка или средний диаметр окружности, проходящей через центры

периферийных каналов); α – коэффициент теплоотдачи от внутренней поверхности валка (или внутренней поверхности канала) к движущейся охлаждающей воде (определяется по одному из уравнений вынужденной конвекции в зависимости от режима движения).

Средняя разность температур определяется по формуле

$$\Delta t_{\text{ср}} = t_{\text{ст}} - \frac{t_{\text{вк}} + t_{\text{вн}}}{2}. \quad (10.53)$$

Методика теплового расчета сводится к следующему: определяют величины $Q_{\text{п}}$ и $G_{\text{в}}$ (предварительно задаются разностью температур $t_{\text{вк}} - t_{\text{вн}} = 5\text{--}7^{\circ}\text{C}$). Зная $G_{\text{в}}$ и размеры внутренней полости валка (или размеры и количество периферийных каналов), можно определить скорость воды, которая необходима для расчета коэффициента теплоотдачи α и коэффициента теплопередачи k .

Зная $Q_{\text{в}}$, k и L , можно определить $\Delta t_{\text{ср}}$ и из уравнения найти $t_{\text{вк}}$ или $t_{\text{вн}}$. При известных (заданных) величинах $t_{\text{вк}}$ и $t_{\text{вн}}$ можно на основании уравнения выяснить, достаточна ли длина бочки валков L для отвода заданного количества тепловой энергии $Q_{\text{в}}$. Если L недостаточна, то необходимо повысить интенсивность теплообмена (например увеличить скорость течения воды, уменьшить размер каналов охлаждения и т. п.).

11. АНАЛИЗ ФОРМОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ [7, 10, 18]

11.1. Формование под давлением (прессование)

Формование изделий под давлением основано на пластической деформации материала при одновременном действии на него теплоты и давления с последующей фиксацией формы изделия за счет химического отверждения связующего, образования пространственной трехмерной структуры, вследствие протекания реакции полимеризации или поликонденсации связующего.

Горячее прессование в зависимости от аппаратного оформления проводится методами компрессионного (прямого) или литьевого (трансферного) прессования.

Метод прессования широко применяется при переработке реактопластов, резиновых смесей, а в ряде случаев – термопластов.

Компрессионное прессование – наиболее распространенный и простой в аппаратном оформлении метод. Он применяется при переработке резиновых смесей, пресс-порошков, волокнитов, слоистых пластиков.

Прессование ведется в пресс-формах, конфигурация которых соответствует форме изделия. Давление в форме создается прессом, на котором она устанавливается с помощью крепежных плит.

Пресс-форма (рис. 11.1) состоит из пуансона, матрицы, которые могут иметь нагревающие элементы, и выталкивателей.

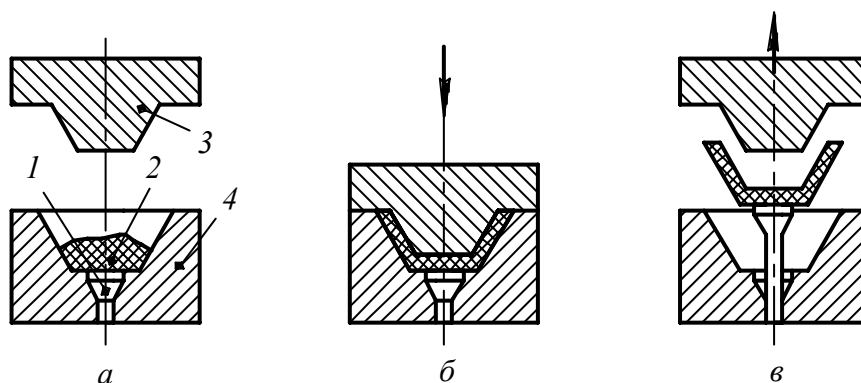


Рис. 11.1. Схема изготовления изделий методом компрессионного прессования: *а* – загрузка материала; *б* – смыкание пресс-формы; *в* – раскрытие пресс-формы и извлечение изделия; 1 – выталкиватель; 2 – материал; 3 – пуансон; 4 – матрица

Материал загружается в открытую полость формы, затем пуансон опускается, материал уплотняется, заполняет формующую полость, выдерживается под давлением. После окончания выдержки форма раскрывается, и с помощью выталкивающего устройства изделие извлекается из формы.

Основные технологические операции процесса прессования: входной контроль сырья, его подготовка и дозирование, предварительный подогрев, формование в пресс-форме, контроль качества отформованного изделия, механическая обработка изделий, контроль готовой продукции.

Контроль качества сырья проводится как в целях проверки его соответствия техническим условиям, так и в целях уточнения режимов подготовки сырья и режимов его прессования.

Качество сырья оценивают по удельному объему, насыпной плотности, гранулометрическому составу, сыпучести, коэффициенту уплотнения, таблетуемости, текучести, продолжительности вязкотекучего состояния, скорости отверждения, усадке, содержанию влаги и летучих.

Важнейшими технологическими характеристиками реакционно-способных олигомеров является текучесть и скорость отверждения. Достоверные данные, позволяющие оптимизировать процесс формования, получают, проводя пластометрические испытания. Для этих целей используют плотометры Канавца для реактопластов или Бенбери для резиновых смесей. Деформирование материала в зазоре между коаксиальными цилиндрами проводится при скорости сдвига около $0,015 \text{ с}^{-1}$, давлении прессования $(35 \pm 5) \text{ МПа}$. Определение вязкотекучих свойств любых реактопластов ведется при 120°C , а продолжительности вязкотекучего состояния и времени отверждения – при 170°C для фенопластов и 140°C для аминопластов. За время отверждения по методу Канавца принимается продолжительность выдержки в форме пластометра, при которой достигается для фенопластов напряжение сдвига 6 МПа при 170°C , а для аминопластов – 4 МПа при 140°C .

Определение усадки, являющейся не только технологической, но и эксплуатационной характеристикой, проводится путем оценки изменения объема или линейных размеров изделия при его охлаждении. Как правило, оценка величины линейной усадки осуществляется на дисках стандартного размера. Расчет усадки ведется по формуле

$$y = \frac{D_{\text{ф}} - D_{\text{д}}}{D_{\text{ф}}} 100\%, \quad (11.1)$$

где $D_{\text{ф}}$ и $D_{\text{д}}$ – диаметр формы и диаметр диска, мм.

Дозирование сырья проводится объемным или штучным методом. Объемное дозирование осуществляется механическими питателями или шнеками-пластикаторами в бункере автоматических прессов, роторных или ротационно-конвейерных линий. Штучный метод дозирования применяют при использовании таблеток, предварительно отформованных на таблетмашинах. При таблетировании волокнитов целесообразно придавать таблеткам форму, близкую к форме готового изделия. Таблетки подаются в форму вручную или с помощью механических питателей.

Предварительный подогрев пресс-материалов перед их подачей в пресс-форму позволяет в 2–3 раза снизить цикл прессования, т. к. из-за малой теплопроводности пластмасс требуется длительное время для их нагрева в форме до температуры отверждения. Кроме того, предварительный нагрев позволяет снизить давление прессования в среднем на 50%, уменьшить износ пресс-форм.

Для предварительного подогрева используют токи высокой частоты (ТВЧ). Интенсивность нагрева диэлектриков повышается с увеличением частоты колебаний и напряженности поля. Однако из-за возможности наступления диэлектрического пробоя материала напряженность поля не должна быть выше 200–250 кВ/м. Поэтому для более интенсивного нагрева повышают только частоту тока. Обычно применяют частоту 20–40 МГц. Главное преимущество нагревания токами высокой частоты состоит в том, что прогрев происходит одновременно во всем объеме материала, а его степень регулируется с высокой точностью.

Длительность нагрева t_n таблеток ТВЧ может быть рассчитана по формуле

$$t_n = \frac{c\rho(T_2 - T_1)}{0,55\eta_t \varepsilon_r \operatorname{tg} \delta f E^2}, \quad (11.2)$$

где c – удельная теплоемкость, кДж/(кг·К); ρ – плотность, кг/м³; T_1 и T_2 – начальная и конечная температуры таблетки, К; $\eta_t = 0,4–0,5$ – термический КПД генератора ТВЧ; ε_r – диэлектрическая проницаемость материала, Ф/м; $\operatorname{tg} \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь материала; f – частота колебаний, Гц; E – напряженность электрического поля, кВ/м.

На рис. 11.2 показано влияние температуры предварительного подогрева на кинетику и продолжительность отверждения изделий из фенопластов с различной толщиной стенки.

Температуру предварительного нагрева материала определяют, исходя из времени пребывания его в вязкопластическом состоянии ($t_{\text{впл}}$). Это время должно быть больше, чем продолжительность загрузки дозы в форму t_3 и время смыкания пресс-формы $t_{\text{см}}$:

$$t_{\text{впл}} \geq \frac{H_1}{v_1} + \frac{H_2}{v_2} + t_3, \quad (11.3)$$

где H_1 и H_2 – высота опускания пуансона при холостом и рабочем ходе пресса соответственно; v_1 и v_2 – скорость опускания плиты пресса при холостом и рабочем ходе соответственно, м/с; H_1 / v_1 и H_2 / v_2 – время смыкания пресс-формы ($t_{\text{см}}$) при холостом и рабочем ходе.

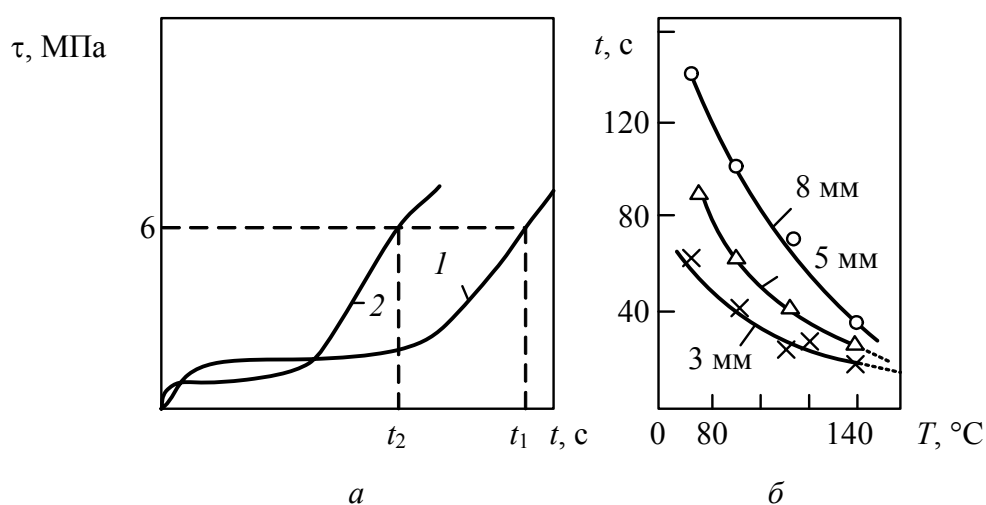


Рис. 11.2. Влияние температуры предварительного подогрева на кинетику (а) и продолжительность (б) отверждения изделий из фенопластов:

1 – без предварительного отверждения; 2 – с подогревом ТВЧ;

τ – напряжение сдвига на приборе Канавца; 3, 5, 8 мм – толщина образца

Так как между временем вязкопластического состояния и температурой существует экспоненциальная зависимость $t_{\text{впл}} = A \exp(U / (RT))$, то температура предварительного нагрева $T_{\text{н}}$ может быть рассчитана по формуле

$$T_{\text{н}} \leq \frac{U}{R} \left(\ln \left(\frac{H_1}{v_1} + \frac{H_2}{v_2} + t_3 \right) - \ln A \right). \quad (11.4)$$

Значения коэффициента A и энергии активации U для некоторых пресс-материалов приведены ниже:

	03-010-02		01-040-02	Э-2-340-65	Э-2-330-02
	(К-18-2)	К-17-2	(К-15-2)	(К-21-22)	(К-211-3)
$A \cdot 10^7$	1,77	4,52	1,9	1,76	7,4
U , кДж/моль	69,5	69,5	69,5	47,31	62,8

Если прессы-автоматы и роторные линии укомплектованы шнеками-пластикаторами, то необходимость в предварительном подогреве материала отпадает, т. к. совмещаются стадии дозирования, загрузки и разогрева массы до вязкотекучего состояния.

Формование изделия является основной операцией в процессе прессования. Качество отформованного изделия определяется правильным выбором технологических параметров процесса: давления прессования P , числа и длительности подпрессовок, температуры пресс-формы $T_{\text{ф}}$, продолжительности отверждения изделия в пресс-форме $t_{\text{отв}}$ и скорости приложения давления.

Давление прессования, действующее на материал в форме, необходимо для придания ему конфигурации изделия и уплотнения. Изменение давления в цикле формования может быть представлено в виде диаграммы «давление в форме – время» (рис. 11.3).

После загрузки материала в форму (участок *I*) начинается смыкание пресс-формы (участок *II*). При соприкосновении пуансона с материалом растет давление в форме, происходит сжатие материала, его растекание по полости формы и дополнительный нагрев (участок *III*). Если материал предварительно не был нагрет, то для его растекания по полости формы требуется больше времени и давления (точка *A*), чем в случае формования подогретого в поле ТВЧ (точка *F* на кривой 2) или подготовленного в шнеке-пластикаторе материала (точка *E* на кривой 3). После растекания материала, формируемого без предварительного подогрева, давление в форме несколько понижается (точка *B* на кривой 1), а подогретого – остается без изменения.

Началу отверждения материала соответствует точка *B*. При этом смыкание пресс-формы продолжается, чем и обусловлен рост давления до точки *C*, соответствующей полному смыканию формы. Отверждение материала (участок *IV*) заканчивается в точке *D*, затем давление падает из-за размыкания пресс-формы. Участок *V* соответствует выталкиванию изделия из раскрытой формы, съему изделия и очистке формы. Продолжительность всего процесса прессования определяет длину участка *VI*.

Ход кривых 2 и 3 показывает преимущества предварительного подогрева. Так, вплоть до полного смыкания пресс-формы сжатие и

незначительный нагрев материала обеспечиваются гораздо меньшим давлением (точка *F* на кривой 2 и точка *E* на кривой 3), а продолжительность отверждения (участки *IV-2* и *IV-3*) и всего цикла прессования (участки *VI-2* и *VI-3*) сокращается.

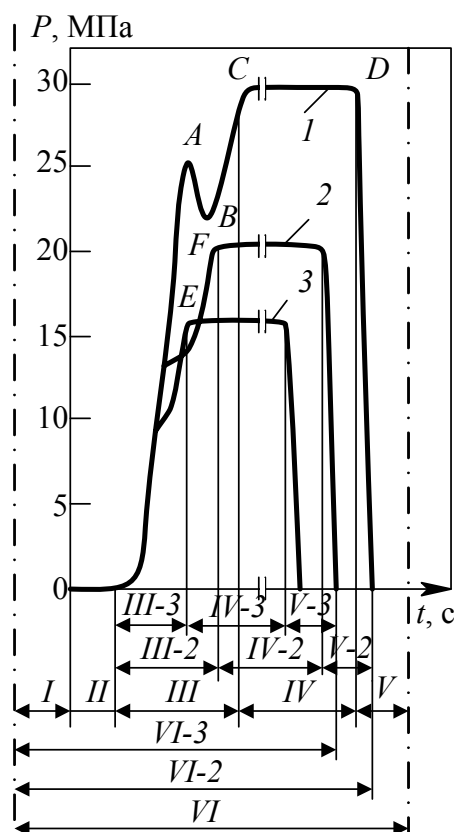


Рис. 11.3. Изменение давления в пресс-форме при компрессионном прессовании:
 1 – без предварительного подогрева;
 2 – с подогревом ТВЧ;
 3 – шнековая пластикация материала перед загрузкой в форму

Уровень давления прессования определяется типом формуемого материала, его текучестью на стадии заполнения формы, толщиной стенок изделия, его высотой, а также наличием знаков и арматуры в формуемом изделии. С ростом текучести пресс-материала, температуры формы и уменьшением отношения высоты изделия к толщине его стенки давление прессования понижается.

При выборе пресса для формования изделия номинальное усилие пресса может быть рассчитано так:

$$N_n \geq P_{\text{уд}} F_{\text{изд}} nk, \quad (11.5)$$

а необходимое для прессования изделия манометрическое давление в гидросистеме пресса (P_m) рассчитывается по формуле

$$P_m = \frac{P_{\text{уд}} F_{\text{изд}} nk}{S_{\text{пл}}} = \frac{P_{\text{уд}} F_{\text{изд}} nk}{0,78 d_{\text{пл}}^2}, \quad (11.6)$$

где N_n – номинальное усилие пресса, кН; $P_{\text{уд}}$ – удельное давление прессования материала, МПа; $F_{\text{изд}}$ – площадь изделия в плоскости разъема формы, м²; n – число гнезд формы; k – коэффициент, учитывающий потери давления при прессовании ($k = 1,1-1,15$); $S_{\text{пл}}$ – площадь плунжера, м²; $d_{\text{пл}}$ – диаметр плунжера гидроцилиндра пресса, м.

Для удаления летучих веществ и водяных паров из полости пресс-формы используют специальный прием – подпрессовку: сразу после полного смыкания формы пуансон поднимают на 10–20 мм и немедленно опускают. При этом из нагретого, но еще вязкопластичного материала легко удаляются газообразные продукты.

Подпрессовка для быстро отверждающихся материалов проводится не позднее чем через 10 с после полного смыкания формы, а для медленно отверждающихся – через 10–30 с. Длительность подпрессовки, т. е. время, в течение которого пуансон находится в приподнятом состоянии, составляет 3–5 с для быстро отверждающихся и 5–10 с для медленно отверждающихся пресс-материалов. Высота подъема пуансона – не более 30 мм, а число подпрессовок не превышает 3–4.

Если подпрессовка проводится после частичного отверждения материала, то выходящие из объема изделия газообразные продукты разрывают отвержденный поверхностный слой – нарушается монолитность поверхности изделия.

Без подпрессовок, как правило, формуются небольшие изделия с металлической арматурой или знаками. Если материал имеет низкую текучесть или склонен к плохой свариваемости потоков (как это характерно для аминопластов), то пуансон останавливают перед окончательным смыканием формы на несколько секунд на высоте 3–5 мм от матрицы для обеспечения лучшего прогрева материала. С ростом числа подпрессовок наблюдается снижение продолжительности отверждения на 30–40%. При прессовании материалов на основе эпоксидных и полиэфирных смол подпрессовки не применяют, т. к. их отверждение идет без выделения летучих продуктов.

Выдержка проводится в сомкнутой пресс-форме под давлением. При этом происходит процесс отверждения, приводящий к формированию трехмерной структуры. После этого изделие извлекается из формы без охлаждения. На стадии отверждения давление необходимо лишь для исключения раскрытия пресс-формы под действием выделяющихся газообразных продуктов и может быть снижено до 8–9 МПа. Однако из-за конструктивных особенностей гидропресса давление сохраняется на уровне давления в момент смыкания формы.

Температура пресс-формы имеет важное значение для отверждения материала, при ее выборе следует учитывать следующие факторы: скорость отверждения пресс-материала, форму и размеры изделия.

Для быстро отверждающихся пресс-материалов и при большом времени смыкания формы подойдет низкая температура формы, а для медленно отверждающихся материалов и при малом времени смыкания она должна быть повышенной. При малой толщине стенки изделия рекомендуется сочетать высокую температуру пресс-формы с высоким давлением прессования; при большой толщине стенки – низкую температуру пресс-формы с невысоким давлением. Если изделие характеризуется большим отношением высоты стенки к ее толщине, то целесообразно применять низкую температуру формы при высоком давлении прессования.

При переработке реактопластов следует учитывать, что тепловой эффект экзотермической реакции отверждения тем сильнее сказывается на температуре материала, чем больше толщина стенки изделия, чем быстрее протекает реакция отверждения и чем меньше степень предварительной поликонденсации материала. Перегрев толстостенных изделий может привести к разложению материала внутри изделия (рис. 11.4). Поэтому толстостенные изделия следует отверждать при низкой температуре. Изделия больших размеров формовать при пониженных температурах формы для сохранения текучести материала на период заполнения им формирующей полости.

Продолжительность отверждения $t_{\text{отв}}$ определяется температурой пресс-формы в соответствии с уравнением

$$t_{\text{отв}} = B e^{-\gamma T_{\text{отв}}}, \quad (11.7)$$

где B – константа материала; γ – температурный коэффициент, 1/град (значения приведены в справочной литературе); $T_{\text{отв}}$ – температура отверждения, К.

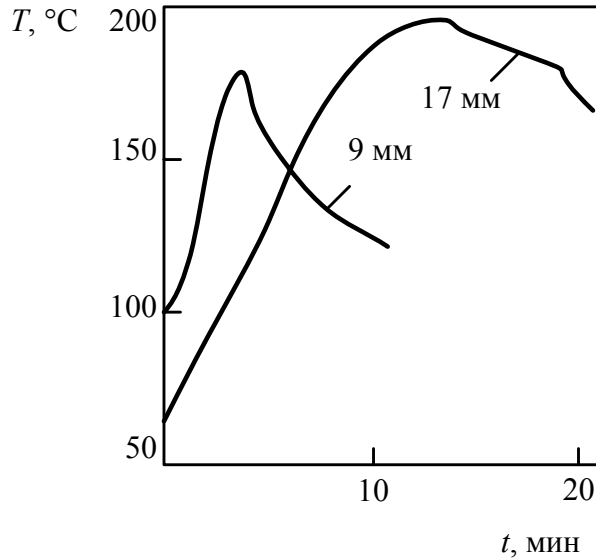


Рис. 11.4. Зависимость температуры внутри стенки изделия толщиной 9 и 17 мм от времени отверждения

Однако температура материала при загрузке в пресс-форму обычно ниже, чем температура формы. Поэтому полное время выдержки изделия в форме t_B можно условно представить как сумму времени нагрева материала t_H до температуры отверждения $T_{отв}$ и времени протекания реакции поликонденсации $t_{отв}$:

$$t_B = t_H + Be^{-\gamma T_{отв}}. \quad (11.8)$$

Так как при отверждении происходит увеличение температуры материала за счет выделяющейся при поликонденсации теплоты Q_p , то температура отверждения в форме составляет: $T_{отв} = T_\phi + Q_p / (2c_p)$. А в камере пластометра $T_{отв. пл} = T_{пл} + Q_p / (2c_p)$. Если для данной партии материала имеется значение времени отверждения по пластометру $t_{в. пл}$, то время выдержки в форме может быть рассчитано как

$$t_B = t_H + \nu(t_{в. пл} - t_{н. пл})e^{\gamma(T_{отв. пл} - T_{отв})}, \quad (11.9)$$

где ν – коэффициент, учитывающий влияние предварительного нагрева материала, 1/град (для фенопластов $\nu = 0,85$, для аминовластов $\nu = 0,9$); $t_{н. пл} = 19$ с; или по формуле

$$t_B = \nu \left(\frac{\varphi_x}{\varphi_{пл}} \right) \left(\frac{2R_x}{2R_{пл}} \right)^2 t_{н. пл} + \gamma(t_{в. пл} - 19), \quad (11.10)$$

где φ_x и $\varphi_{пл}$ – коэффициенты формы для изделия и образца пластометра ($\varphi_{пл} = 1,54$); $2R_x$ – толщина изделия, мм; $2R_{пл} = 3$ мм – толщина образца пластометра.

Ниже приведены значения φ_x для изделий различной формы:

- 1) плита – 1,54;
- 2) куб – 0,72;
- 3) брусок – 0,84;
- 4) цилиндр, высота которого равна диаметру, – 0,64;
- 5) цилиндр бесконечной длины – 0,80;
- 6) шар – 0,48.

Для расчета времени нагревания материала до температуры отверждения используют уравнение нестационарной теплопроводности:

$$t_n = \frac{\delta^2 Fo}{4a}, \quad (11.11)$$

где δ – максимальная толщина изделия; Fo – критерий Фурье; a – коэффициент температуропроводности.

Критерий Фурье является функцией формы изделия (шар, брусок, пластина, цилиндр) и относительной температуры θ :

$$\theta = \frac{T_{\phi} - T_{изд}}{T_{\phi} - T_m}, \quad (11.12)$$

где T_{ϕ} – температура формы; $T_{изд}$ – температура в центре изделия к моменту начала отверждения ($T_{изд} = T_{\phi} - Q_p / (2c_p)$); T_m – температура загружаемого в форму материала с учетом предварительного подогрева.

За расчетную толщину принимают максимальную толщину стенки изделия, а в случае изделий сложной конфигурации ведут расчет времени нагрева для каждого элемента изделия. При расчете времени выдержки в форме учитывают максимальное время нагрева для элементов изделия.

По графической зависимости критерия Фурье от относительной температуры (рис. 11.5) находят его значение, а затем по формуле (11.11) рассчитывают t_n . В тех случаях, когда материал загружается в форму при температуре, близкой к температуре формы ($T_{\phi} - T_m \leq 15$), расчет времени нагревания не проводят.

С ростом температуры прессования сокращается время выдержки изделия. Однако при очень высокой температуре поверхностные слои отверждаются слишком быстро и газообразные продукты, находящиеся

ся внутри изделия, через отвержденный слой не могут быть удалены. При раскрытии пресс-формы под действием давления этих газообразных продуктов может произойти разрыв поверхности изделия, появиться вздутия и трещины.

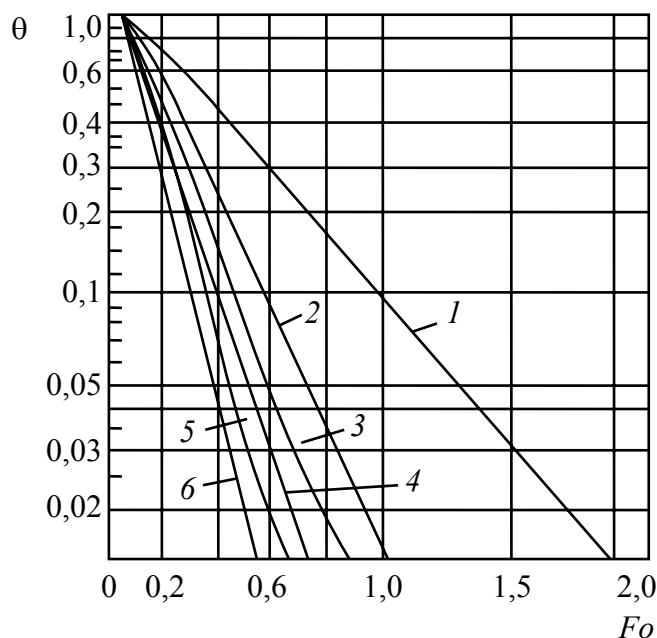


Рис. 11.5. Номограмма для определения критерия Фурье Fo по величине относительной температуры θ :
 1 – пластина; 2 – брусок; 3 – цилиндр с $l > d$;
 4 – куб; 5 – цилиндр с $l \leq d$; 6 – шар

11.2. Формование без давления

Процесс литья без давления позволяет изготовить изделия непосредственно из мономеров или олигомеров, минуя промежуточную стадию получения полимера. Иногда этот процесс называют «свободным литьем», «заливкой», «химическим формованием».

Литье без давления объединяет в одном технологическом цикле синтез полимера и его переработку. Большинство мономеров в жидком (или расплавленном) состоянии обладает низкой вязкостью. Поэтому для осуществления процесса не требуется приложения значительного внешнего давления, а вполне достаточно давления порядка долей атмосферы или нескольких атмосфер, создаваемого перекачивающим оборудованием. Технологическая схема получения изделий методом литья без давления приведена на рис. 11.6.

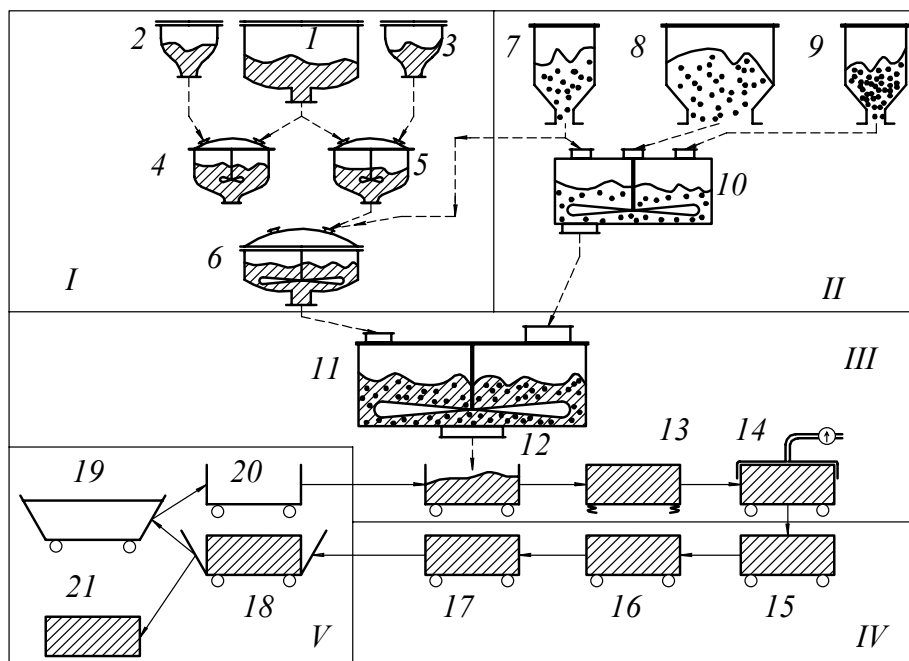


Рис. 11.6. Технологическая схема получения изделий методом литья без давления:

- I* – участок приготовления жидких компонентов смеси
(1 – емкость для мономера (смолы);
2 – емкость для катализатора (инициатора, отвердителя);
3 – емкость для активатора (пластификатора, разбавителя);
4, 5 – реакторы для предварительного смешения компонентов;
6 – реактор для приготовления форполимера (связующего));
II – участок приготовления твердых компонентов смеси
(7–9 – емкости для наполнителей, пигментов, модификаторов;
10 – промежуточный смеситель для сыпучих компонентов);
III – участок смешения, заливки и формования композиций
(11 – смешение композиций; 12 – заливка композиции в форму;
13 – виброуплотнение композиции; 14 – вакуумирование композиции);
IV – участок отверждения композиций (15 – подогрев форм;
16 – выдержка форм до окончательного отверждения композиций;
17 – охлаждение форм); *V* – участок подготовки форм
(18 – выемка изделия; 19 – чистка и сборка форм;
20 – смазка и подготовка форм; 21 – контроль готовых изделий)

Методом литья без давления можно перерабатывать как мономеры, дающие при полимеризации термопластичные продукты, так и термореактивные материалы, дающие при отверждении неплавкие и нерастворимые продукты с пространственным строением. Этим методом можно получать изделия из ненаполненных, наполненных и высоконаполненных композиций.

Термопластичные полимеры. Типичными мономерами, позволяющими получить в процессе полимеризации термопластичные полимеры, являются жидкие акриловые (метилметакрилат и др.) мономеры или порошкообразный ϵ -капролактam, полимеризация которого с получением капролона происходит в расплаве. Для осуществления полимеризации к жидкому мономеру добавляют инициаторы или катализаторы, а также активаторы, ускоряющие их действие.

В состав композиций могут входить наполнители (дисперсные или волокнистые), пластификаторы, пигменты и другие добавки, в частности полимерные модификаторы (ПММА, ПС, ПВХ, каучуки) или сомомеры (винилацетат, акрилонитрил, стирол и т. д.). Высокая прочность и химическая стойкость получаемых полиакрилатов и полиамидов, простота их переработки позволяют изготавливать из этих материалов крупногабаритные товары: детали судовых механизмов, работающие в узлах трения, – шестерни, втулки, прокладки; электротехнические изделия (капролон); плоские и рельефные листы, коробчатые изделия, монолитные объемные детали, стержни, прутки, скульптурные и архитектурные элементы (ПММА).

Наполненные термореактивные полимеры. Методом литья без давления можно перерабатывать и композиции на основе реакционно-способных олигомеров (ненасыщенных полиэфиров, ЭС, ФС, ПУ). Для химического сшивания к олигомерам добавляют отвердители, инициаторы, катализаторы. В состав олигомерных композиций могут также входить наполнители, красители, пластификаторы и другие добавки.

Олигомерные литые смеси обычно используют в наполненном состоянии (20–50% по объему) для приготовления заливочных масс, скульптурных и архитектурных деталей (эпоксидные и полиэфирные смолы), ремонтных мастик и шпатлевок (фурановые, эпоксидные и полиэфирные смолы).

Высоконаполненные композиции. Для уменьшения тепловых эффектов, сопровождающих полимеризацию или отверждение мономерных или олигомерных композиций, а также для значительного снижения стоимости и полимероемкости изделий применяют наполнение композиций до 80–90% по объему. Высоконаполненные материалы после отверждения обладают хорошими конструктивными свойствами. Их прочность при сжатии, например, близка к прочности гранита. Такие материалы называют полимербетонами.

Для получения таких композиций применяют эпоксидные, полиэфирные, фурановые смолы, метилметакрилат и некоторые другие мономеры, а также минеральные (гранит, кварц, стекловолокно, керамика, каменная мука) и другие (графит, углеродное волокно) наполнители. Используют полимербетоны для изготовления коррозионно-стойкого технологического оборудования и строительных конструкций (фурфурол-ацетоновые полимербетоны); деталей прецизионных станков, машин и приборов (эпоксидные и акрилатные полимербетоны); декоративных покрытий (полиэфирные полимербетоны); полов, покрытий мостов и иных сооружений. Примерный состав композиций, перерабатываемых методом литья без давления, приведен в таблице.

Таблица

**Примерные составы композиций,
перерабатываемых методом литья без давления**

Основной мономер или смола	Катализатор, инициатор или отвердитель	Активатор	Другие добавки
ε-капролактam (К)	Натрий металлический – 0,1%	Гексаметилен-толуилنديизоцианаты – 0,1%	–
Метилметакрилат (ММА)	Пероксиды бензоила – 0,1–1%, циклогексан карбоната – 0,3–0,5%	Диметиланилин, диметил- <i>n</i> -толуидин – 1–3%	ПММА, ПВХ, ПС, ПВА, каучуки, дибутилфталат (ДБФ), пигменты, наполнители
Эпоксидные смолы (ЭС)	Три-, тетра- и полиамины – 10–25%	–	Разбавители, пластификаторы, каучуки, пигменты, наполнители
Ненасыщенные и полиэфирные смолы (НПС)	Пероксиды метилэтилкетона, бензоила, гидропероксид кумола – 1–3%	Нафтенат Со – 2–5%, анилин – 1–2%	Разбавители, пластификаторы, каучуки, пигменты, наполнители*
Фурфурол-ацетоновый мономер (ФAM)	Бензосульфокислота – 15–20%, серная кислота, контакт Петрова	–	Наполнители*
ФАЭД – смесь ЭС и ФAM	Полиэтиленполиамин – 10–25%	–	Наполнители*

* В незаполненном состоянии практически не применяются из-за сильного саморазогрева при отверждении.

Основной подготовительной операцией является тщательная сушка всех ингредиентов, в том числе минеральных наполнителей. Содержание влаги в них, например при полимеризации ε -капролактама или полиэфирной смолы, не должно превышать 0,02%, при полимеризации фурфурол-ацетонового мономера или ЭС – 0,05–0,1%.

Технология и оборудование для смешения и литья. Стадия заливки композиций в форму требует точного выполнения всех заданных временных и температурных параметров, т. к. даже 2–3-минутная задержка при заливке или небольшой перегрев реакционной массы могут привести к частичной или полной потере текучести.

При смешении мономеров или олигомеров с большим количеством наполнителей для улучшения равномерности распределения небольших добавок катализаторов и инициаторов по всему объему смеси применяют последовательные 2–3-стадийные режимы смешения. На первой стадии смешивают мономерное или олигомерное связующее с наиболее мелкой фракцией наполнителя, катализаторами и активаторами отверждения. На второй, а в случае необходимости и на третьей, вводят остальной наполнитель пофракционно. Время смешения ненаполненных заливочных композиций обычно не превышает 1–2 мин, а наполненных и высоконаполненных композиций – 2–5 мин.

Повышению вязкости исходной композиции способствует снижение температуры заливочной массы. Для снижения вязкости повышают температуру, вводят добавки низковязких сомономеров (например стирола в акрилатные и полиэфирные композиции), разбавителей и пластификаторов (в эпоксидные компаунды). Снижение вязкости особенно важно для смол, являющихся основой (связующим) для высоконаполненных композиций.

Полимеризация (отверждение) начинается сразу же после смешения мономера (смолы) с инициатором, катализатором или отвердителем и приводит к повышению вязкости композиции, которая осуществляется в две стадии: вначале медленно, а затем ускоренно. Виброформование возможно лишь на первой стадии роста вязкости.

Форполимеры и связующие получают в реакторах-смесителях с обогревом (охлаждением), мешалкой и вакуумированием реакционной смеси. Для приготовления смесей сыпучих ингредиентов применяют вибросмесители, лопастные мешалки, смесители типа «пьяная бочка». Для получения смесей жидких и сыпучих ингредиентов применяют смесители типа бетономешалок или тестосмесителей, а также установки непрерывного действия, представляющие собой

одношнековые смесители в сочетании с емкостями и бункерами для хранения и подогрева ингредиентов (3–4-х жидких и 5–6-ти сыпучих компонентов), оснащенные автоматической системой управления.

Формы и формовая оснастка. Формы для заливки компаундов и высоконаполненных композиций изготавливают из жестких (сталь, алюминий, дерево и др.) или гибких (пластмассы, стеклопластики, силиконовые полимеры, резина и т. п.) материалов. Жесткие формы являются разборными, а гибкие позволяют вынимать изделия, не разбирая формы. Гибкие (эластичные) формы применяют также для тиражирования по моделям небольших по размеру предметов искусства. Для предотвращения прилипания изделий к формам на их внутреннюю поверхность наносят смазки (составы на основе воска, парафина, вазелина, силиконовых олигомеров и т. п.). Для придания блеска декоративным изделиям внутреннюю поверхность форм полируют.

Жесткие формы применяют для изготовления массивных крупногабаритных изделий, гибкие – для мелких. Формы для литья должны быть герметичными, чтобы не происходило вытекания низковязких мономеров при заливке.

Формовая оснастка играет важную роль в процессах литья без давления. Это обусловлено тем, что полимеризация реакционноспособных мономеров и смол сопровождается их значительной усадкой. Объемная усадка ϵ -капролактама и метилметакрилата при полимеризации составляет 19–20%, эпоксидных, полиэфирных и фурановых смол – 5–10%. Усадка наполненных композиций уменьшается пропорционально объемной доле наполнителя.

В процессе литья без давления изделий простой конфигурации без внутренних полостей усадку необходимо учитывать при расчете размеров форм. Если же изделие имеет внутренние полости, то усадка материала может приводить к раздавливанию внутренних сердечников или к растрескиванию изделий. Чтобы обеспечить свободную усадку отверждающегося материала в форме, внутренние сердечники должны уменьшаться в размерах в процессе отверждения. Это достигается за счет усложнения их конструкции путем применения клиновых или винтовых зажимов, прокладок, а также за счет использования легко деформирующихся или разрушающихся сердечников.

Технология и оборудование для формования. Для облегчения заполнения форм, удаления пузырьков воздуха, попавших в реакционную массу, и для ускорения процессов уплотнения наполненных и высоконаполненных композиций применяют вакуумирование или

вибрацию. При получении труб также можно прибегнуть к центробежному или ротационному формованию. Вакуумирование с разрежением 0,04–0,07 атм применяют обычно при формовании небольших по размеру изделий из жидких наполненных или ненаполненных мономеров. Для его проведения требуются герметичные формы или специальные вакуумные камеры. Хорошие результаты дает вакуумирование реакционной смеси на стадии смещения.

Для уплотнения высоконаполненных композиций применение вибрации является необходимым, т. к. при этом не только облегчается выход воздуха, но и достигается наиболее плотная укладка частиц наполнителя. Источниками механических колебаний средней частоты (40–60 Гц), способствующих уплотнению, являются механические или электродинамические вибраторы, создающие колебания за счет вращения несбалансированных противовесов или за счет колебательного перемещения сердечника в электромагнитной катушке. Существуют также пневматические вибрационные устройства. Амплитуда вибрации составляет 0,1–0,5 мм. Возможно формование изделий за счет работы вибраторов, закрепленных прямо на литьевых формах или установленных на специальных площадках.

Использование вибрации для уплотнения заливочных композиций наиболее эффективно при переработке полимербетонов. Вибрация облегчает взаимное перемещение грубодисперсных частиц наполнителей (обычно неправильной формы) в смеси. Возрастание плотности композиции проходит в две стадии. Первая стадия связана с разрушением исходного случайного каркаса частиц в высоконаполненной смеси и с их переукладкой в более выгодные положения. Вторая, более медленная, связана со сближением частиц и с выходом воздушных включений из уплотняемой смеси. Темп уплотнения высоконаполненных композиций определяется интенсивностью виброколебаний и концентрацией жидкой фазы в смеси.

Технология и оборудование для отверждения. Проведение процесса отверждения также требует тщательного соблюдения температурных (температура форм и камеры) и временных (время прогрева и выдержки) параметров. Для большинства термореактивных смол и мономеров саморазогрев при отверждении настолько значителен, что приводит к термическому разложению получаемых полимерных продуктов. Например, полимеризацию метилметакрилата даже при разбавлении его собственным полимером обычно осуществляют при интенсивном охлаждении форм водой. Наиболее целесообразным

способом разработки рационального режима отверждения композиций является его математическое моделирование на базе системы дифференциальных уравнений теплопередачи, решаемых совместно с уравнениями, описывающими скорость выделения тепла мономером или олигомером. Математическое моделирование позволяет рассчитать наиболее мягкие режимы отверждения изделий (с учетом внешнего нагрева или охлаждения), не приводящие к ухудшению их эксплуатационных свойств.

Отверждение изделий, получаемых методом литья без давления, проводят при комнатной температуре в многоярусных полимеризационных камерах. При повышенных температурах отверждение изделий осуществляют в печах туннельного типа или в печах периодического действия, которые обогреваются горячим воздухом, с помощью электронагревателей или ИК-излучения. Весьма удобными в эксплуатации оказались печи аэродинамического подогрева, нагрев воздуха в которых происходит за счет вращения мощных вентиляторов с очень низким аэродинамическим качеством лопастей (переход механической работы в тепло). Эти печи выгодно отличают практически безинерционные нагрев и охлаждение, что позволяет задавать скорости прогрева или охлаждения.

Основным параметром стадии охлаждения является скорость снижения температуры, которая обычно составляет $0,1\text{--}0,5^{\circ}\text{C}$ в минуту. Превышение скорости охлаждения снижает прочностные показатели получаемых изделий за счет возникновения больших градиентов температур и высоких температурных напряжений или за счет нарушения оптимального режима кристаллизации полимера (в случае капролона).

ЛИТЕРАТУРА

1. Тадмор, З. Теоретические основы переработки полимеров / З. Тадмор, К. Гогос. – М.: Химия, 1984. – 632 с.
2. Гуль, В. Е. Структура и механические свойства полимеров / В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев. – М.: Высш. шк., 1982. – 320 с.
3. Зимон, А. Д. Адгезия жидкости и смачивание / А. Д. Зимон. – М.: Химия, 1974. – 416 с.
4. Воюцкий, С. С. Физико-химические основы пропитывания импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров / С. С. Воюцкий. – Л.: Химия, 1969. – 336 с.
5. Энциклопедия полимеров: в 3 т. – М.: Сов. энцикл., 1972, 1974, 1977. – 3 т.
6. Мак-Кельви, Д. М. Переработка полимеров / Д. М. Мак-Кельви. – М.: Химия, 1965. – 444 с.
7. Оборудование для переработки пластмасс / под ред. В. К. Завгороднего. – М.: Машиностроение, 1976. – 407 с.
8. Виноградов, Г. В. Реология полимеров / Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин. – М.: Химия, 1977. – 440 с.
9. Реология: концепции, методы, приложения / под ред. А. Я. Малкина. – СПб.: Профессия, 2005. – 480 с.
10. Леонов, А. И. Основы переработки реактопластов и резин методом литья под давлением / А. И. Леонов, Н. И. Басов, Ю. В. Казанков. – М.: Химия, 1977. – 216 с.
11. Торнер, Р. В. Теоретические основы переработки полимеров / Р. В. Торнер. – М.: Химия, 1977. – 464 с.
12. Гуль, В. Е. Структура и механические свойства полимеров / В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев. – М.: Лабиринт, 1994. – 364 с.
13. Володин, В. П. Экструзия профильных изделий из термопластов / В. П. Володин. – СПб.: Профессия, 2005. – 480 с.
14. Раувенталь, К. Экструзия полимеров / К. Раувенталь. – СПб.: Профессия, 2006. – 768 с.
15. Освальд, Т. Литье пластмасс под давлением / Т. Освальд, Л. Ш. Тунг, П. Дж. Грэмманн. – СПб.: Профессия, 2006. – 712 с.
16. Саммерс, Дж. ПВХ (поливинилхлорид) / Дж. Саммерс, Ч. Уилки, Ч. Даниэлс. – СПб.: Профессия, 2007. – 728 с.
17. Рябинин, Д. Д. Смесительные машины для пластмасс и резиновых смесей / Д. Д. Рябинин, Ю. Е. Лукач. – М.: Машиностроение, 1972. – 272 с.

18. Власов, С. В. Основы технологии переработки пластмасс / С. В. Власов, Л. Б. Кандырин, В. Н. Кулезнев. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
19. Техника переработки пластмасс / под ред. Н. И. Басова и В. Броя. – М.: Химия, 1985. – 528 с.
20. Михайлин, Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю. А. Михайлин. – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 822 с.
21. Росато, Д. Раздувное формование: пер. с англ. / Д. Росато, А. Росато, Д. ДиМаттиа; под ред. О. Ю. Сабсая. – СПб.: Профессия, 2008. – 656 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИМЕРОВ.....	4
1.1. Анализ процессов переработки полимеров	20
2. ПРИРОДА ПОЛИМЕРОВ И МЕХАНИЗМ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ.....	26
2.1. Формирование структуры. Морфология кристалла	33
2.2. Надмолекулярная структура полимеров	41
2.3. Морфология аморфных полимеров	45
3. ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ	47
3.1. Основные характеристики прочности	48
3.2. Теоретические и экспериментальные характеристики прочности.....	50
3.3. Общие закономерности, определяющие разрушение полимеров	56
3.4. Временная зависимость прочности твердых тел.....	66
4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	73
4.1. Современные теории адгезии	75
4.2. Склеивание.....	84
4.3. Пропитка	88
5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ	90
5.1. Уравнения сохранения	90
5.2. Уравнение движения	93
5.3. Уравнение энергии	95
5.4. Уравнение напряжения	99
5.5. Моделирование процессов переработки	101
6. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ	104
6.1. Реология полимеров, ее главная задача и основные понятия	104
6.2. Физические модели основных технологических процессов переработки полимеров	113
6.3. Вязкость полимеров, ее зависимость от температуры, разветвленности полимеров, молекулярной массы, давления	144
6.4. Нормальные напряжения при сдвиге. Высокоэластичность текучих полимеров.....	158
	303

6.5. Реологические свойства реактопластов и резиновых смесей	165
6.6. Реологические свойства высоконаполненных полимерных композиций	172
6.7. Особенности реологических свойств композиционных материалов с длинноволокнистым наполнителем	179
7. СМЕШЕНИЕ.....	194
7.1. Статистические критерии процесса смешения.....	197
7.2. Смеси полимеров.....	203
8. ЭКСТРУЗИЯ	220
8.1. Сущность процесса экструзии.....	220
8.2. Качественный анализ работы экструдера	223
8.3. Зоны канала червяка при переработке резиновых смесей и реактопластов	231
8.4. Совместная работа функциональных зон.....	233
8.5. Производительность экструдеров.....	236
8.6. Мощность, потребляемая экструдером	240
9. ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ.....	245
9.1. Основные стадии процесса	245
9.2. Расчет процесса литья под давлением термопластов	255
10. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ НА ВАЛКОВЫХ МАШИНАХ.....	259
10.1. Физические основы переработки материалов между валками	259
10.2. Теоретические положения обработки на валковых машинах	263
10.3. Определение мощности привода	273
10.4. Производительность валковых машин	277
11. АНАЛИЗ ФОРМОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ.....	283
11.1. Формование под давлением (прессование).....	283
11.2. Формование без давления	293
ЛИТЕРАТУРА.....	301

Учебное издание

Ревяко Михаил Михайлович
Прокопчук Николай Романович

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ
ПОЛИМЕРОВ**

Учебное пособие

Редактор *О. А. Бычковская*
Верстка *Д. С. Семижен*

Подписано в печать 29.09.2009. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 17,7. Уч.-изд. л. 18,0.
Тираж 250 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.

Переплетно-брошюровочные процессы произведены
в ОАО «Полиграфкомбинат им. Я. Коласа».
220600. Минск, Красная, 23. Заказ .